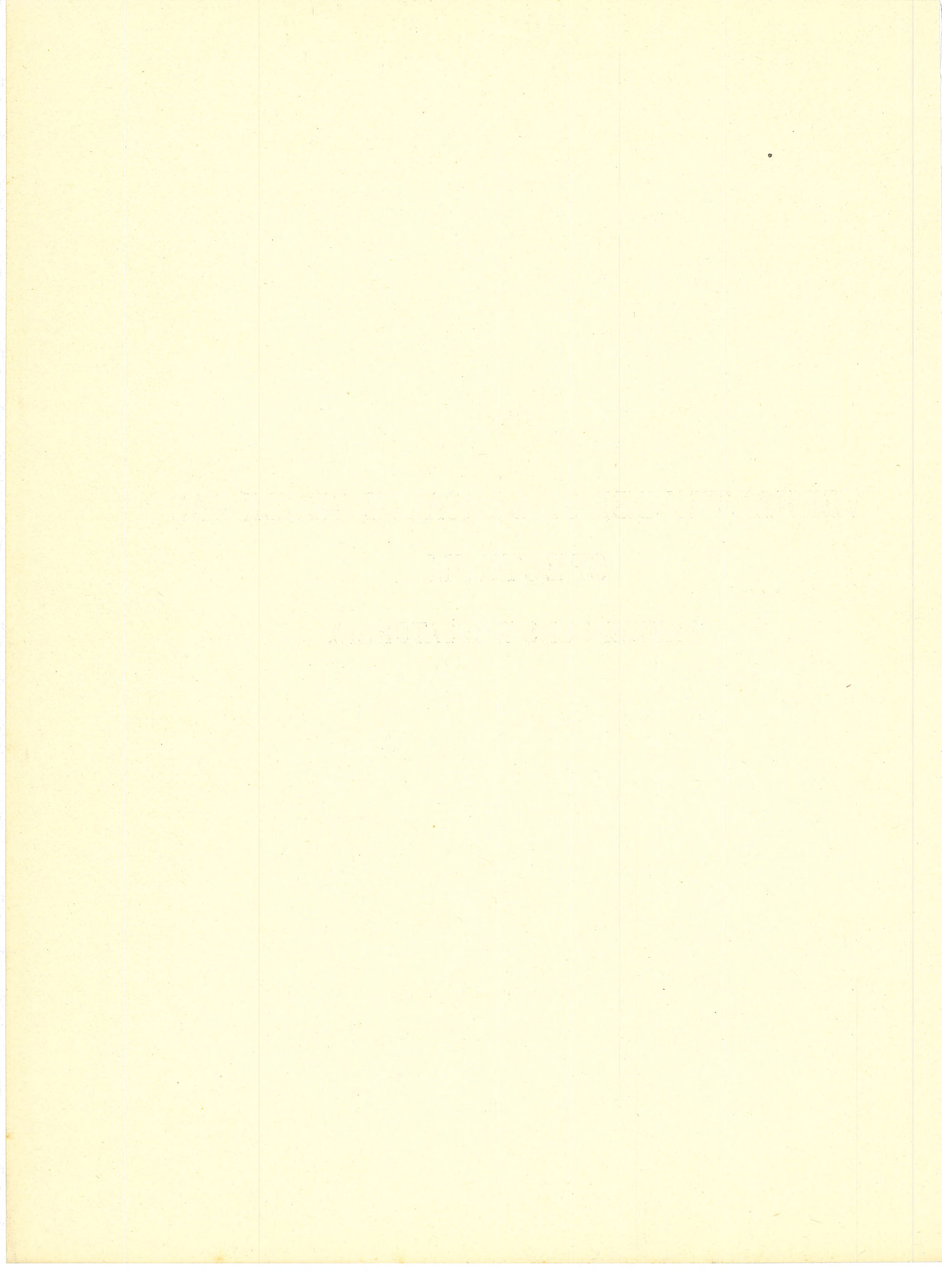
III.

VERHALTEN DER SILBERSALZE GEGEN DAS SPECTRUM

(FARBENSENSIBILISATOREN).



Über das Verhalten der Haloïdverbindungen des Silbers gegen das Sonnenspectrum und die Steigerung ihrer Empfindlichkeit durch Farbstoffe.

Von

J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 4. December 1884.)

Die Wirkung des Sonnenspectrums auf Silbersalze studierten zuerst Scheele[1]) 1777, dann Senebier[2]) 1782 beim Chlorsilber, worauf 1801 die Entdeckung der chemisch wirkenden ultravioletten Strahlen durch Ritter[3]) und fast gleichzeitig durch Wollaston[4]), ebenfalls mittelst Chlorsilber, geschah. Herschel[5]) untersuchte genauer das Verhalten verschiedener Silber- und Eisensalze, Blumenfarbstoffe etc. im Spectrum (1840), ohne dass er Fraunhofer'sche Linien erhalten hätte. Diese photographierte zuerst Becquerel[6]) in den Jahren 1842 und 1843. Becquerel sowie Draper[7]) (1843) arbeiteten hauptsächlich mit Daguerreotypplatten, mittelst welcher Letzterer auch die infrarothen Strahlen entdeckte.

Crookes[8]) untersuchte zuerst 1853 und 1854 die Einwirkung des Sonnenspectrums auf Jodsilber und Bromsilber im nassen Collodionverfahren mit saurer Pyrogallol- und Eisenvitriol-Hervorrufung. Ihm folgten J. Müller[9]) (1856), Helmholtz[10]) (1857), sowie in neuerer Zeit Rutherfurd, Mascart, H. C. Vogel, Cornu u. A.

Während die Genannten in der Regel die möglichst vollständige Darstellung der Linien im Sonnenspectrum bezweckten, wendeten Schultz-Sellak[11]), H. W. Vogel[12]) und Abney[13]) ihr Augenmerk

[1]) Scheele: «Aeris atque ignis examen chemicum», Upsala 1777, pag. 62; Deutsche: «Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer», 1. Aufl. 1777; 2. Aufl. 1782.

[2]) Senebier: «Mémoires physico-chimiques sur l'influence de la lumière solaire pour modifier les êtres des trois règnes de la nature», Genève 1782.

[3]) Zuerst am 22. Februar 1801 in dem «Intelligenzblatt der Erlanger Literatur-Zeitung» veröffentlicht.

[4]) Philosophical Transact., 1802, pag. 379. — Gilbert's Annalen, Bd. XXI, pag. 416 und Bd. XXXIX, pag. 291. — Diese und die oben erwähnten Abhandlungen sind in Eder's «Geschichte der Photochemie» (Photographische Correspondenz, 1881 u. ff.) im Auszuge mitgetheilt.

[5]) Philosophical Transact., 1840 und 1841 und Lond. Edinb. and Dubl. Philos. Journ., 1843, Art. XIX, pag. 44.

[6]) Biblioth. univers. de Genève, 1842, Bd. XL. Auch Becquerel: «La Lumière», 1867, Bd. I, pag. 138.

[7]) Philosoph. Magaz. (3), Bd. XXII, pag. 360.

[8]) Journ. Photogr. Society, London 1853, Bd. I, pag. 77 u. 98; 1854, Bd. II, pag. 293; Poggend: Annal., Bd. IIIC, pag. 616.

[9]) Poggend: Annal., Bd. IIIC, pag. 135.

[10]) Verhandlungen natur. Versamml., Rheinl. 1859, S. 17; nach Kreutzer's Jahresbericht für Photographen, 1857, pag. 328.

[11]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. IV, pag. 210 u. ff.

[12]) Poggend: Annal., Bd. CLIII, pag. 223 und die späteren Jahrgänge; ferner Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 1874 u. ff. Bd.

[13]) Photographic News, 1882, pag. 181 u. ff. nach London Royal Society. Proc.

auf die Empfindlichkeit verschiedener Silberverbindungen beim nassen und trockenen Collodionprocess gegen das Spectrum und die beiden Letzteren, sowie Schumann[1]), dehnten ihre Beobachtungen auch auf Bromsilbergelatine-Emulsionen aus. Da jedoch Widersprüche in den Angaben der drei Letztgenannten vorkommen und die Silberemulsionen in Gelatine («Gelatinetrockenplatten») in vielen Beziehungen noch wenig studiert sind, so stellte ich nähere Untersuchungen darüber an[2]).

Bei diesen Untersuchungen, welche die Empfindlichkeit verschiedener Silberverbindungen gegen Strahlen von verschiedener Wellenlänge und Bestimmung der Maximalwirkung zum Zwecke haben, ist die Beschaffenheit des Spectrographen von grosser Bedeutung. Je nach der Durchlässigkeit der Prismen und Linsen verschiebt sich das Maximum der Wirkung bedeutend, sowie die Ausdehnung gegen Ultraviolett.

Da Stokes schon um das Jahr 1852 (mittelst fluorescierender Substanzen) gefunden hatte, dass Quarz am meisten Ultraviolett durchlässt, bediente sich Crookes bereits 1854 desselben zu seinen Arbeiten (a. a. O.). Er wendete zwei Bergkrystallprismen mit einem brechenden Winkel von 55⁰ an, welche in der Weise geschnitten waren, dass die Strahlen den Bergkrystall in der Stellung auf das Minimum der Ablenkung parallel zur optischen Achse durchdrangen, d. h. sie waren senkrecht zur Achse geschnitten. Fig. 1 zeigt die Skizze des Crookes'schen Apparates. *A* ist ein verstellbarer Spalt; *B* die Collimatorlinse, *L* und *E* die bei *F* verschiebbaren Prismen, *O* die photographische Camera. Bei *MN* befand sich die lichtempfindliche Platte. Bei *GKT*, sowie *PQR* sind die einzelnen Theile verschiebbar.

---

[1]) Photographisches Wochenblatt, 1882, 1883 u. ff. Bd.

[2]) Als vorläufige Mittheilungen über diesen Gegenstand erschienen in der Photographischen Correspondenz, Jahrgang 1884, folgende Notizen und zwar pag. 95:

«Versuche mit dem grossen Steinheil'schen Spectrographen mit Brom- und Jodbromplatten ergaben einige Resultate, über welche ich vorläufige Mittheilungen mache: Jodbromsilber, wobei Jod- und Bromsilber zusammen emulsificiert und digeriert wird, ist empfindlicher für die grünen und gelben Strahlen als reines Bromsilber. Sehr farbenempfindlich ist ein Gemisch von 1 Mol. Jodsilber auf 8—20 Mol. Bromsilber.

Farbstoffe können als optische Sensibilisatoren verschieden wirken, je nachdem die in ihren Lösungen gebadeten Bromsilbergelatineplatten im nassen Zustande exponiert werden oder nach dem Trocknen. Z. B. sensibilisiert Fluoresceïn mit Soda nass stark für hellgrüne bis gelbgrüne Strahlen und gibt ein dunkles Band, dagegen wenig im trockenen Zustand. Säurefuchsin und Bleu fluorescent sensibilisieren für blaue Strahlen. Eosin für sich allein hat wenig Effect; mit Ammoniak aber zeigt sich sowohl nass als trocken eine starke Steigerung für Gelb und Gelbgrün und zwar gilt dies nicht nur von dem Bromeosin, welches Attout und Clayton in Frankreich privilegiert wurde, sondern auch vom Jodeosin, welches bis jetzt nicht versucht ist und vielleicht dieselbe Eigenschaft noch stärker zeigt.

Braun in Dornach bringt Collodion (nasses Verfahren) in den Handel, welches farbige Bilder in richtiger Wiedergabe des Lichteffectes von Blau und Gelb zu photographieren erlaubt und mit Eosin gefärbt zu sein scheint. Hanfstängel in München soll sich einer ähnlichen Methode zum Photographieren der Ölgemälde bedienen. Prof. H. W. Vogel schickte uns freundlichst die Photographie eines farbigen Bildes (Gelb, Blau, Gold), welches in vortrefflicher Weise das Gelb heller als Blau gibt. Dieses Verfahren ist ein enormer Fortschritt für die Photographie farbiger Gegenstände.»

ferner pag. 120:

«Auch die anderen Eosinsorten des Handels gaben in ammoniakalischer Lösung ähnliche Resultate wie Brom- und Jodeosin.

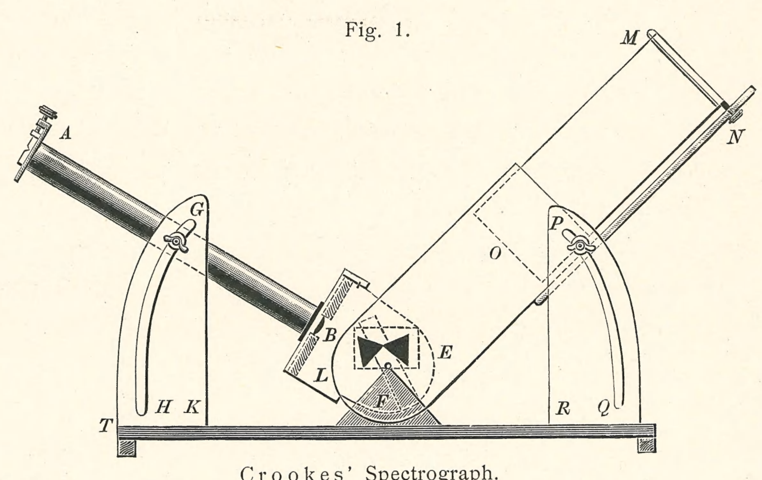
Die Steigerung der Empfindlichkeit durch Eosin, Fluoresceïn etc. für Spectralgelb, respective Grün, gelingt nicht nur bei Brom- und Bromjodsilber, sondern auch bei Chlorsilber und dessen Gemischen mit Jodsilber etc. in Form von Gelatine-Emulsion.

Chlorjodsilberemulsion gibt zwei Maxima der Spectralwirkung: eines für Chlorsilber, das andere für Jodsilber. Dies tritt ein, wenn man beide Emulsionen separat darstellt und dann mischt. Aber auch, wenn man Silbernitrat zu einem Gemisch von Jod- und Chlorkalium setzt und mit Ammoniak digeriert oder kocht, bleiben die Maxima fast immer (jedes für sich) vorhanden, ohne sich, wie bei Jodbromsilber, rasch auszugleichen.

Chlorjodsilbergelatine mit ammoniakalischem Eosin besitzt eine relativ viel grössere Gelbempfindlichkeit als Jodbromsilber; ersteres zeigt drei Maxima: eines für Chlorsilber im äussersten Violett, eines für Jodsilber im Indigo (*G*), eines, und zwar das intensivste, für Eosin im Gelb. — Da das von grünen Blättern reflectierte Licht hauptsächlich aus Gelb, Orange und Lichtgrün besteht (nach Reinke besteht dieses reflectierte Licht aus Strahlen im Roth [vor *B*] und solchen zwischen *C* und *E* [Photographic News, 1884, pag. 237; auch Chemisches Centralblatt, 1884]) und Dunkelgrün und Blau nur schwach vertreten sind, so wären solche Platten für Landschaftsphotographien vielleicht sehr brauchbar. Entwickelt können sie mit gewöhnlichem Eisenoxalat unter Zusatz von Bromkalium werden. Die Empfindlichkeit solcher Platten gegen weisses Licht ist 10—20mal geringer als von gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten».

Als sehr durchlässig für Ultraviolett gilt auch Kalkspath (isländischer Spath), dessen sich Mascart bediente, als er mittelst eines Norbert'schen Beugungsgitters unter Anwendung von Kalkspathprismen das Sonnenspectrum bis zu *T* photographierte[1]). Hughins photographierte mittelst eines Kalkspathprismas und zweier Quarzlinsen die Spectra der Sterne[2]); Cornu hatte anfangs einen ähnlichen Apparat, entwarf aber seine Tafel über das ultraviolette Sonnenspectrum nach Aufnahmen mit Quarzprismen, welche aus zwei Hälften von rechts und links drehendem Quarz mit einem brechenden Winkel von je 40⁰ zusammengekittet waren[3]).

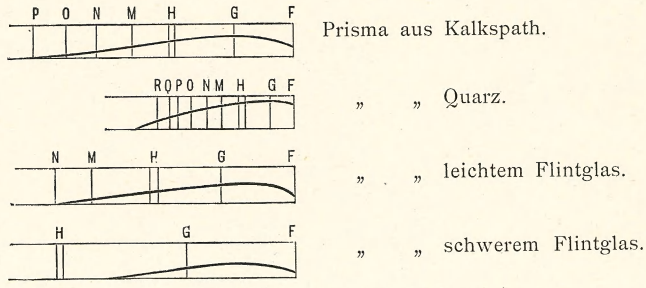
Fig. 1.



Crookes' Spectrograph.
(Facsimile nach dem Original-Holzschnitte.)

Der Einfluss der Substanz des Prismas auf die Ausdehnung des Spectrums sowie die Lage des Maximums der Wirkung auf Bromsilbergelatineplatten geht aus Fig. 2 deutlich hervor. Dieselbe zeichnete ich nach den von Herrn Ingenieur Schumann in Leipzig mit grosser Sorgfalt hergestellten und noch nicht veröffentlichten vergleichenden Aufnahmen des Sonnenspectrums mittelst eines Spectrographen mit Quarz-Kalkspath-Linsen und verschiedenen Prismen von 60⁰. Die Länge der Spectren und der Abstand der Fraunhofer'schen Linien in Fig. 2 zeigt die Verschiedenheit der Dispersion von Prismen aus Quarz, Kalkspath, Schwerflint- und Leichtflintglas. Die Erhebung der Curve repräsentiert die Intensität des photographischen Bildes und die Lage der Maximalwirkung auf Bromsilbergelatine.

Fig. 2.
Quarz-Kalkspath-Objective.



Wirkung des mittelst verschiedener Prismen erzeugten Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatine.

Mittelst des Quarzprismas[4]) erhält man ein Spectrum bis über *R* (ein Ultraviolett nach Cornu's Benennung); mit Kalkspath[5]) erstreckt sich bei gleicher Belichtung die Wirkung nicht so weit ins Ultraviolett, nämlich bis über *P*; mit Schwerflint-

---

[1]) Compt. rend., 1864, Bd. LVIII, pag. 111; Annal. Scient. de l'école norm., 1864; Becquerel: «La Lumière», 1868, Bd. I, pag. 140; Schellen: «Spectralanalyse», 1883, pag. 426.

[2]) Compt. rend., Bd. XCI, pag. 70.

[3]) Cornu: «Sur le spectre normale du soleil, partie ultraviolette», 1882 (Ganthiers-Villars, Paris), worin die Apparate genau beschrieben sind. Ferner s. Cornu's Abhandlungen: Annal. de l'école norm., 1874 (2), Bd. III, pag. 421; Arch. des sc. phys. et nat. (2), Bd. LIII (1876), pag. 50; Compt. rend., 1878, pag. 101; Beibl. zu d. Annal. Phys. Chem., 1878, VIII. 339.

[4]) Ein einfaches senkrecht zur Axe geschnittenes Quarzprisma gab bei Herrn Schumann's Untersuchungen die Linien des Spectrums doppelt, trotzdem die Strahlen den theoretisch richtigen Gang hatten, wie oben bei Crookes' Apparat erwähnt wurde. Das Übel, welches eine Folge der Doppelbrechung ist, kann nicht nur nach Cornu's Methode durch Zusammenkitten eines rechts- und eines linksdrehenden Prismas beseitigt werden, sondern auch nach Schumann's Mittheilung durch zwei getrennte Quarzprismen von je 60⁰, wovon das eine aus rechtsdrehendem und das andere aus linksdrehendem Quarz senkrecht zur Axe geschnitten ist. Die Dispersion ist dann ungefähr dieselbe, wie bei einem Kalkspathprisma, aber die Ausdehnung nach der brechbareren Seite grösser. Schumann fand keinen Unterschied zwischen biconvexen und planconvexen Linsen im Spectrographen, während Cornu planconvexe vorschreibt. Die Linsen aus Quarz verlangen eine ganz bedeutende Schiefstellung der Platte zur Rohraxe der Camera, nämlich 22—24⁰. Es gelang jedoch Schumann, dies durch Blenden von 2—3 *dm* zu beseitigen; in diesem Falle kann die Platte senkrecht zur Rohraxe stehen, aber der Lichtverlust ist bedeutend.

[5]) Das Spectrum mit einem Kalkspathprisma (senkrecht zur Axe geschnitten) zeigte bei Herrn Schumann's photographischen Aufnahmen die Fraunhofer'schen Linien völlig scharf; mit zwei oder mehreren konnte er trotz aller Sorgfalt keine klaren Spectra erhalten. Die schönen Liniengruppen im Ultraviolett sahen dann theilweise wie gewundene Säulenschäfte aus.

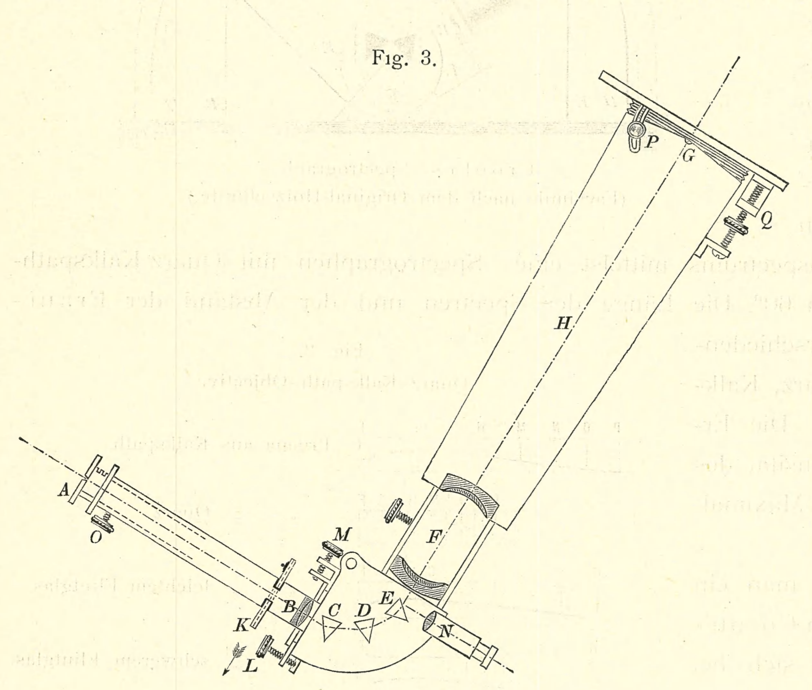
glas reicht die Wirkung nicht einmal bis zur Grenze des sichtbaren Violett, nämlich bis zur Hälfte der Distanz von H bis G; mit Leichtflintglas dagegen bis gegen N in Ultraviolett. Das Maximum der Wirkung lag bei Quarz und Kalkspath weiter gegen G, bei Glas mehr gegen F zu.

Flussspath, welchen Cornu mit Quarz zu achromatisierten Linsen zur Photographie des ultravioletten Spectrums benützte, fand Schumann gleichfalls sehr durchlässig für Ultraviolett.

Herr Schumann theilt mir jedoch auf Grund seiner eingehenden Versuche mit, dass er einfache Quarzlinsen an Stelle von achromatischen Quarz-Kalkspath-Linsen zur Photographie des Spectrums dort vorzieht, wo es sich um klare Definition von Linien handelt. Die Linsen sollen für solche Zwecke nicht verkittet sein, weil Canadabalsam Ultraviolett verschluckt.

Wie schädlich auch ganz dünne Glasgefässe für das Studium des ultravioletten Spectrums sind, geht aus den Versuchen Herrn Schumann's hervor, bei welchem eine Deckglasplatte aus Glas von 0·125 *mm* Dicke schon ein Drittel der äusseren ultravioletten Strahlen des Magnesiumfunkens (über $\lambda = 277$) verschluckt; dieses Ergebnis ist für die Photographie der Glasspectra durch geeignete Geissler'sche Röhren von Belang.

Fig. 3.



Grosser Steinheil'scher Spectrograph.

Bei meinen spectrographischen Versuchen stand mir ein «grosser Spectrograph» von Dr. Steinheil in München zu Gebote, sowie ein kleiner Spectrograph mit Prismen à vision directe, gleichfalls von Steinheil. Die Beschaffung dieser beiden Instrumente wurde durch eine vom k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht verliehene Subvention ermöglicht.

Bei der Anfertigung wurde nach meinen Angaben vorgegangen und Dr. Steinheil hatte die optische Construction auf Grund seiner neueren Erfahrungen ausgeführt.

In Fig. 3 ist der grosse Spectrograph im Durchschnitt abgebildet. Das Licht, welches zunächst den bei O verstellbaren Spaltschlitten A im Brennpunkte des Objectives B passiert, fällt auf die drei Prismen C, D und E, welche alle aus einem leichten Flintglase bestehen und einen brechenden Winkel von 50^0 besitzen. Das dadurch entstehende Spectrum wird von einem photographischen Objective F auf die Ebene G am Ende der Camera H geworfen, wo dasselbe photographiert werden kann.

Das Objectiv des Spaltschlitten-Fernrohres hat 34 *mm* Öffnung und 325 *mm* Brennweite, während das photographische aplanatische Objectiv F 54 *mm* Öffnung und 600 *mm* Brennweite besitzt. Die Linsen sind aus solchen Glassorten zusammengesetzt, die möglichst wenig blaue bis ultraviolette Strahlen absorbieren, weshalb eine grosse Helligkeit im blauen und violetten Theil erlangt wird.

Das Brechungsvermögen der Prismen ist für die Linien:

D . . . . $n = 1·57852$

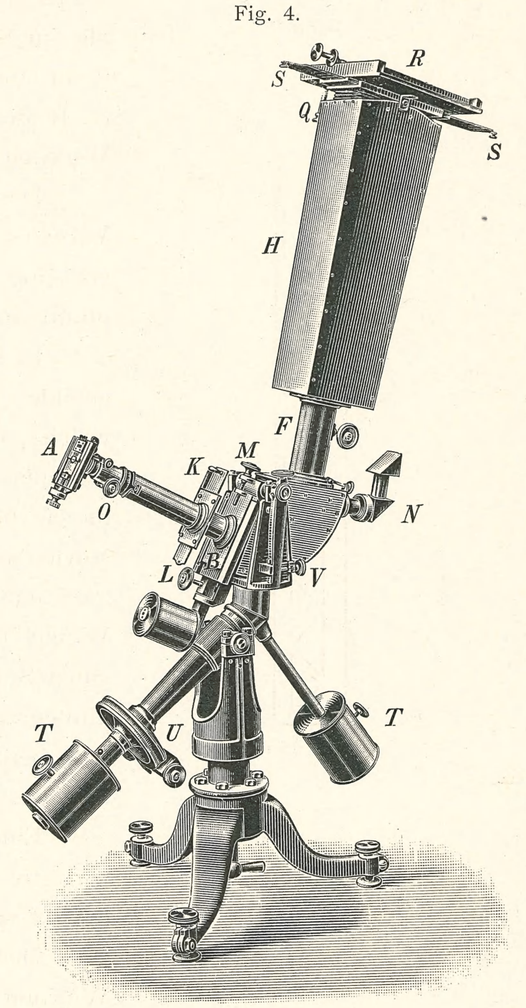
F . . . . $n = 1·58829.$

Ihre Öffnung beträgt 47 *mm*.

Mit dem Spectrum kann zugleich eine Scala photographiert werden, welche durch das photographische Objectiv N vergrössert und an der letzten Prismenfläche reflectiert, ebenfalls auf die Ebene der

lichtempfindlichen Platte geworfen wird. *K* ist ein sogenannter Guillotine-Momentverschluss, um beim Arbeiten mit directem Sonnenlicht rasch genug exponieren zu können. Die beiden Schrauben *L* und *M* dienen zur Verstellung des Spaltschlitten-Fernrohres, um bei der Photographie specieller Theile im Spectrum dieselben in die Mitte der Platte und auf das Minimum der Prismenablenkung zu bringen. Bei *P* und *Q* kann die Ebene der lichtempfindlichen Platte geneigt werden. Zu bemerken ist noch, dass der Spaltschlitten meines Apparates eine genaue Einstellung der Spaltöffnung auf $^1/_{1000}$ *mm* gestattet; die Schneiden der Spaltränder sind von Platin und eine Mikrometerschraube vermittelt deren Bewegung[1]). Eine Spaltöffnung von 0·02 *mm* gab sehr gute Schärfe der Fraunhofer'schen Linien; seltener arbeitete ich mit einer Spaltöffnung von 0·04—0·1 *mm*, womit die Linien schon viel Schärfe verlieren.

Fig. 4.



Steinheil's grosser Spectrograph.

Fig. 4 zeigt die Aussenansicht des Spectrographen. Bei *A* ist der Spalt, welcher der Linse bei *B* mittelst des Triebes *O* genähert oder von ihr entfernt werden kann.

Der Schieber *K* (Guillotine-Momentverschluss) hat im Innern eine runde Öffnung und kann durch eine Spiralfeder rasch vorbeigezogen werden, so dass momentane Belichtung stattfindet; jedoch kann der Schieber mittelst einer Sperrvorrichtung auch beliebig lange offen erhalten werden.

L und *M* gestatten die Verschiebung des Spaltschlitten-Fernrohres und die Änderung der Neigung desselben zu den Prismen.

Innerhalb des Messingkörpers befinden sich drei Prismen. *N* enthält die Vergleichscala; *F* ist das photographische Objectiv; *H* die Holzcamera.

Bei *R* wird die Cassette mit der empfindlichen Platte eingeführt; auf der in einer solchen Cassette befindlichen Platte von 12 und 16 *cm* Seitenlänge können durch Verschiebung drei Spectren hintereinander aufgenommen werden.

SS sind Blenden (Schieber aus geschwärztem Messing), welche bestimmt sind, das blaue oder rothe Ende des Spectrums nach Bedarf abzuschneiden.

Das ganze Instrument ist mittelst der Gewichte *TT* ausbalanciert und kann mittelst der Schrauben *U* und *V* ohne Erschütterung nach der Sonne gedreht werden. Die Anwendung eines Heliostaten, welcher immer Änderungen in der Qualität des Sonnenlichtes bewirkt[2]), ist dadurch umgangen.

Die Länge des Spectrums, welches dieser Apparat gibt, beträgt von der Fraunhofer'schen Linie *A* bis *N* 12 *cm*; über *N* hinaus konnte das Ultraviolett nicht mehr gut photographiert werden, weil die Absorption der Strahlen, deren Wellenlänge unter 350 *mm* liegt, zu gross war. Die Linien des Spectrums sind sehr scharf und gut definiert. Die Dauer der Belichtung schwankt natürlich bedeutend mit der Empfindlichkeit der Präparate.

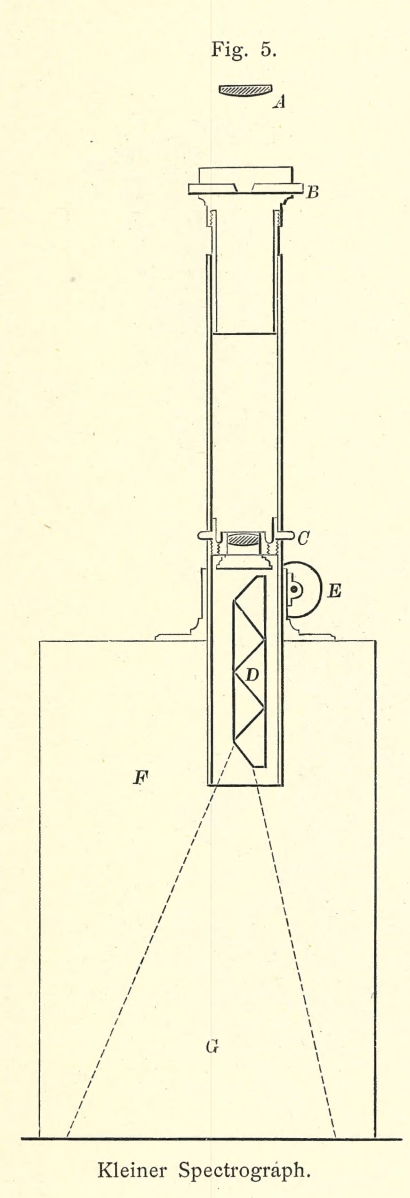
---

[1]) Der beschriebene Spaltschlitten ist in Deutschland patentiert (Deutsches Reichspatent Nr. 17092).

[2]) Silberspiegel reflectieren nur die weniger brechbaren Strahlen, löschen aber die ultravioletten aus; Platin gibt dagegen in Schichten, welche noch vollkommen durchsichtig sind, einen ausgezeichneten Spiegel für Ultraviolett (De Chardonnet, Cornu).

Auf Bromsilbergelatineplatten wurde gegen directes Sonnenlicht und eine Spaltöffnung von 0·04 *mm* «momentan» (d. i. circa $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ Secunde) bis 1 Secunde belichtet; mit Eosinfarben gefärbte Platten brauchten eine 2—4mal, mit Cyanin eine etwas längere, mit Jodgrün, Metylviolett etc. gefärbte Platten sogar eine 10—160mal längere Belichtung, sobald die Lichtwirkung im rothen (respective gelben) Theile hervortreten sollte[1]). Bei dieser langen Belichtung kommen in vielen Fällen die blauen und violetten Strahlen zu enorm starker Wirkung, welche sich durch seitliche Extension der Lichtwirkung und Schleierbildung äussert. Richtet man den Spectralapparat auf den blauen Himmel oder Wolken, so erhält man niemals so scharfe Linien als im Sonnenlicht; sehr gute optische Sensibilisatoren äussern zwar dann auch noch ganz deutlich ihre Wirkung (z. B. Eosin), schwache (z. B. die meisten grünen Farbstoffe) aber zeigen häufig so geringe Wirkung, dass man dieselbe leicht übersehen kann.

Fig. 5.



Kleiner Spectrograph.

Der kleine Spectrograph war mit einigen Änderungen nach H. W. Vogel's Angaben[2]) construiert; es ist ein Spectroskop à vision directe vor eine Camera befestigt und das Spectrumbild wird (ohne Hilfe eines photographischen Objectives) auf der nassen Scheibe entworfen.

In Fig. 5 ist mein kleiner Sectrograph (von Dr. Steinheil) abgebildet. Vor dem Spalt *B* ist eine Cylinder-Sammellinse *A* angebracht, welche das Licht auf den Spalt concentriert. Das Objectiv *C* des Spaltschlitten-Fernrohres hat 81 *mm* Brennweite. Der Prismensatz à vision directe besteht aus drei Crown-Glasprismen *D* (in der Mitte des Satzes, sowie das oberste und unterste) von $100^0\,20'\,0''$ brechendem Winkel[3]) und zwei dazwischen gekitteten Flintglasprismen von $105^0\,0'\,0''$ brechendem Winkel[4]); die Zerstreuung von *D* bis *F* ist gleich $4^0\,6'\,40''$, also für das ganze Spectrum *A* bis *H* circa 15^0. Das Spectrum wird in der Camera *F* photographiert; bei *G* befindet sich die empfindliche Platte, welche in einer Schiebercassette 5mal verschoben werden kann. Die Schraube *E* ermöglicht das Verschieben des Spectroskopes zum Scharfeinstellen der Linien.

Ein solches Instrument gibt fast gar kein Spectrum von Ultraviolett, sondern wenig über *H* hinaus; es ist leichter zu handhaben als der grosse Spectrograph, gibt aber weniger klare Spectra.

Der Einfluss beider Instrumente auf die Vertheilung der chemischen Wirkung des Sonnenspectrums ist ein sehr bedeutender. Die im Spectroskop à vision directe combinierten Crown-Flintglasprismen schwächen schon das sichtbare Violett sehr, wie aus Fig. 2 hervorgeht; dadurch sinkt die Wirkung des damit erhaltenen Sonnenspectrums auf Bromsilber- und Chlorsilbergelatine-Emulsion an Violett auffallend. Am stärksten tritt dies bei Chlorsilbergelatine (mit Eisencitrat-Entwickler) hervor, welche im grossen Spectrographen mit Flintglasprismen das Maximum der Wirkung bei *H* am Beginne des Ultraviolett zeigt (Fig. 6, Curve 1; die punktierte Linie deutet das Resultat bei kürzerer Belichtung an), während im kleinen Spectrographen (à vision directe) das Maximum zwischen *G* und *F* liegt (Fig. 6, Curve 2). Die Ver-

[1]) Z. B. brauchen Eosinplatten 1—5 Secunden Exposition, Jodgrünplatten 1—3 Minuten.

[2]) Die genaue Beschreibung s. Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», Halle 1884, Bd. I, pag. 42; ferner Schellen: «Spectralanalyse», 1883, pag. 440.

[3]) Das Brechungsvermögen des Flintglases der Prismen ist für $nD = 1·6533$, $nF = 1·6669$.

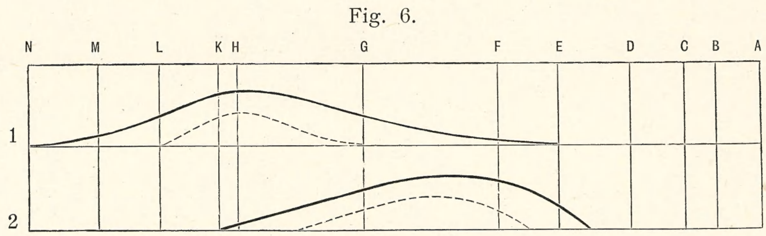
[4]) Das Brechungsvermögen des Crownglases der Prismen ist für $nD = 1·5107$, $nF = 1·5168$.

schiedenheit der beiden Curven, wie sie Fig. 6 zeigt, ist so gross, dass man kaum glaubt, dasselbe Silbersalz vor sich zu haben.

In meinem grossen Spectralapparate verschiebt sich sogar das Maximum der Wirkung in bemerkbarer Weise, je nachdem das äussere Violett oder Blaugrün in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht wird. Es ist somit die Beurtheilung verschiedener Modificationen des Brom- und Chlorsilbers nach dem Maximum der Empfindlichkeit eine unsichere und nur von relativem Werth[1]).

Um so auffallender ist es, dass die Maxima der sensibilisierenden Wirkung von Farbstoffen im Roth, Gelb und Grün so energisch auftreten, dass sie (soweit meine Beobachtungen reichen) in jedem Apparat an derselben Stelle auftreten, allerdings je nach der Lichtvertheilung mehr oder weniger intensiv.

Fig. 6.



Curve 1. Spectrumbild auf Chlorsilbergelatine mit dem grossen Spectrographen. — Curve 2. Dasselbe mit dem kleinen Spectrographen à vision directe.

Meine nachstehenden Versuche wurden mit dem grossen Steinheil'schen Spectrographen ausgeführt und sind somit sämmtlich untereinander vergleichbar.

A. Bromsilber in Form von Gelatine-Emulsion.

Mischt man Silbernitratlösung mit überschüssigem Bromammonium bei Gegenwart von Gelatine (in rothem Licht), so bildet sich «feinzertheiltes pulveriges Bromsilber»[2]), welches in der Durchsicht roth erscheint. Mit dieser Emulsion[3]) überzogene und getrocknete Platten zeigen nach kurzer Exposition an das Sonnenspectrum und Entwicklung mit Eisenoxalat[4]) oder alkalischem Pyrogallol[5]) eine Wirkung von Violett bis Blaugrün (H bis nahe zu F) mit dem Maximum der Wirkung von $G\,^1/_3\,F$[6]). Bei längerer

---

[1]) Z. B. die Eintheilung des Bromsilbers nach Prof. H. W. Vogel in blauempfindliches und indigoempfindliches (Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 1881, Bd. XIV, pag. 1024), welche übrigens aus den Arbeiten Abney's nicht hervorgeht (Proced. Royal. Soc., 1881, pag. 217; Photographic News, 1882).

[2]) S. meine Abhandlung «Photochemie des Bromsilbers» (LXXXI. Bd. der Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, II. Abth., Aprilheft 1880; auch Monatshefte für Chemie, 1880).

[3]) Folgender Vorgang erweist sich zur Herstellung dieser Emulsion als praktisch: 30 *g* Silbernitrat werden in 250 *cm*³ Wasser gelöst und soviel Ammoniak zugesetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder klar auflöst. Anderseits werden 20 *g* Bromammonium und 30—45 *g* Gelatine («harte Gelatine für Emulsionen» von der Gelatinefabrik in Winterthur) in der Wärme gelöst und hierauf beide Lösungen bei 30—35° C. gemischt, indem man die Silberlösung in kleinen Portionen in die Bromsalzlösung einträgt und heftig schüttelt. Die Emulsion wird dann in eine flache Schale (welche in kaltem Wasser steht) gegossen, nach dem Erstarren in kleine Stücke zerschnitten und mit Wasser gewaschen. — Weitere Handgriffe und Details s. Eder's «Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilbergelatine», Wien 1881, sowie dessen «Ausführliches Handbuch der Photographie» (VIII. Heft: «Die Photographie mit Bromsilbergelatine»).

[4]) 1 Vol. kalt gesättigte Eisenvitriollösung, 4 Vol. kalt gesättigte neutrale Kaliumoxalatlösung (nähere Angaben s. Eder's «Photographie mit Bromsilbergelatine» a. a. O.).

[5]) Als guter Entwickler ist der Glycerin-Pyrogallol-Entwickler zu empfehlen: Man bereitet zwei Vorrathslösungen: *A*: 10 *g* Pyrogallol, 10 *g* Glycerin werden in 100 *cm*³ starkem Alkohol gelöst; die Mischung hält sich einige Monate. *B*: 20 *cm*³ Ammoniak ($d = 0{\cdot}91$), 10 *g* Glycerin, 6 *g* Bromammonium und 100 *cm*³ Wasser werden gemischt. Unmittelbar vor dem Gebrauche mischt man 100 *cm*³ Wasser, 3—4 *cm*³ der Lösung *A*, 3—4 *cm*³ der Lösung *B*. Wünscht man mehr Klarheit und Contraste, so kann man noch 1 *cm*³ Bromammonium (1:10) zusetzen; die Intensität des Bildes steigt, wenn man in obiger Vorschrift nur die Hälfte Wasser nimmt.

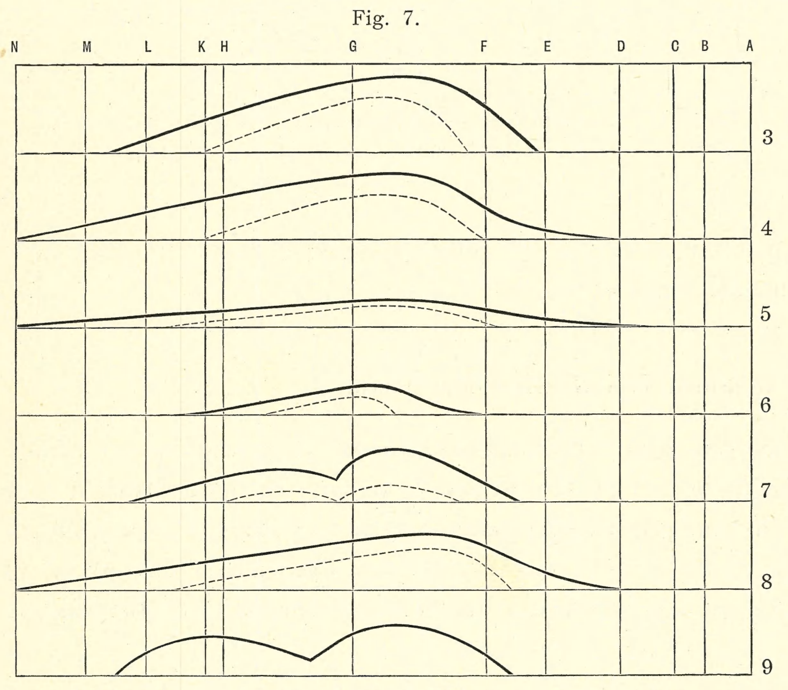
Sehr gut entspricht auch der Pottaschen-Entwickler: *A*: 90 *g* reines Kaliumcarbonat und 25 *g* neutrales Natriumsulfit werden in 200 *cm*³ Wasser gelöst; *B*: 12 *g* Pyrogallol, 1 *g* Citronensäure, 25 *g* Natriumsulfit werden in 100 *cm*³ Wasser gelöst. Vor dem Gebrauche mischt man 100 *cm*³ Wasser, 2—3 *cm*³ der Lösung *A* und 2—3 *cm*³ der Lösung *B*. — Vor dem Fixieren ist es zweckmässig, die Platten in concentrierter Alaunlösung einige Minuten zu baden, wodurch die gelbliche Färbung der Matrizen verschwindet.

[6]) Das heisst ein Drittel der Distanz von *G* nach *F*.

Belichtung schreitet die Wirkung beiderseits (bis *M* und *E*) vor. Die Curve 3, Fig. 7 gibt ein Bild von den Intensitätsverhältnissen der Wirkung des Spectrums, bezogen auf die Fraunhofer'schen Linien (die punktierte Linie die Schwärzung nach kurzer, die voll ausgezogene nach langer Belichtung).

Digeriert man die oben erwähnte ammoniakalische Emulsion bei 30—40° C. durch eine halbe Stunde, oder kocht sie, falls man das Ammoniak wegliess und die Reaction sauer war, eine halbe Stunde, so geht das Bromsilber in die «feinzertheilt-körnige Modification» über; das Korn des Bromsilbers vergrössert sich hiebei, lässt in dünner Schicht blaues Licht durch und die Gesammtempfindlichkeit gegen weisses Licht steigt, was in meiner früheren Abhandlung (a. a. O.) beschrieben wurde. Zugleich rückt die Empfindlichkeit gegen Violett und Grün im Spectrum vor; das Maximum der Empfindlichkeit geht etwas weiter gegen *F* ($G\,{}^1/_2 F$). Die Wirkung erscheint aber zwischen *G* und *F* nicht mehr so intensiv; die Curve der Spectralwirkung verflacht sich und erstreckt sich bei längerer Exposition einerseits bis *N*, anderseits bis *D* und darüber hinaus (Curve 4 mit kurzer und längerer Exposition).

Fig. 7.



3—5. Spectrumbild auf verschiedenen Modificationen des Bromsilbers. — 6. Auf Jodsilbergelatine. — 7. Auf gemischter Jodsilbergelatine + Bromsilbergelatine. — 8. Auf zusammendigeriertem Jodbromsilber. — 9. Auf gemischtem Jodsilber + Chlorsilbergelatine.

Bei einer 3—10mal längeren Digestion, als zur Erzielung des erwähnten Resultates nothwendig ist, nähert sich das Bromsilber der Zersetzung; zugleich ändert sich die Curve der Spectralwirkung. Sie verflacht sich immer mehr, liefert kein scharf erkennbares Maximum[1]); dem photographischen Bilde mangelt die Intensität. Es steigt die Empfindlichkeit gegen weisses Licht, sowie gegen die weniger brechbaren Strahlen (Curve 5).

Curve 5 entsteht bei längerer Digestion der soeben erwähnten Emulsion, aber noch sicherer, wenn man den Gelatinegehalt der Flüssigkeit während der Digestion sehr vermindert, z. B. auf ${}^1/_2\,{}^0/_0$ von der Flüssigkeit. Dazu kann die in der vorigen Note gegebene Emulsionsvorschrift benützt werden, indem man während der ${}^1/_2$ oder ${}^3/_4$stündigen Digestion nur 2 *g* Gelatine nimmt und den Rest erst nachher (unmittelbar vor dem Erstarren) zusetzt. Ähnliche Resultate liefert auch die unter dem Namen «Henderson's kalte Emulsion» bekannte Darstellungsmethode[2]). Die Gesammtempfindlichkeit solcher Emulsionen ist sehr gross, die Wiedergabe der Details in den schwach erleuchteten Stellen

[1]) Photometrische Versuche in einem Scalenphotometer (s. Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 1883, Bd. I, pag. 183) zeigen, dass solche Bromsilbergelatineschichten schon nach sehr kurzer Belichtung ein photographisches entwicklungsfähiges Bild geben, jedoch steigt die Intensität des Bildes nicht proportional mit der Lichtwirkung, sondern erreicht bald ein Maximum, welches bei stärkerer Lichtwirkung nicht überschritten werden kann. Es mangelt deshalb solchen Bildern die Plastik in den hellerleuchteten Partien.

[2]) Man löst 1 *g* Gelatine, 2 *g* kohlensaures Ammoniak, 15 *g* Bromammonium, 0·2 *g* Jodkalium in 50 cm^3 Wasser in der Wärme auf und setzt dann 5 cm^3 Ammoniak ($d = 0{\cdot}91$) und 140 cm^3 Alkohol zu. Hierauf wird eine Lösung von 20 *g* Silbernitrat in 100 cm^3 Wasser unter Schütteln allmählich eingetragen und 10—12 Stunden (unter öfterem Schütteln) bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in einem finsteren Raum stehen gelassen. Dann werden 30 *g* harte Gelatine durch eine halbe Stunde im Wasser quellen gelassen, geschmolzen, zur Emulsion gegeben und das Gemisch in ${}^1/_2$—1 Liter Alkohol gegossen, worin sich die Bromsilbergelatine unlöslich ausscheidet. Man zerkleinert sie, wäscht 24—48 Stunden in fliessendem Wasser, oder noch länger in stehendem Wasser und verwendet sie zum Überziehen von Platten.

gut, dagegen verschwimmen die hellen Lichter; bei der Photographie von Metallspectren wird sie indessen gute Dienste leisten. Nach längeren Versuchen gelang es mir, mit Sicherheit diese Wirkungscurven durch geänderte Darstellungsweisen der Emulsion zu erzielen.

Curve 3 tritt am sichersten auf, wenn das Bromsilber in dicker Flüssigkeit (bei Gegenwart von viel Gelatine, zum Beispiel 5% von der Flüssigkeit) und etwas Ammoniak nur kurz digeriert wird (Vorschrift s. pag. 7).

Curve 4 ergibt sich aus 3 bei längerer Digestion. Die meisten Gelatine-Emulsion-Trockenplatten des Handels, welche in der praktischen Photographie verwendet werden, geben ähnliche Spectrumbilder. Emulsionen, welche solche Curven geben, eignen sich im Allgemeinen am besten zu Spectraluntersuchungen, wie die vorliegenden. Deshalb sei hier meine erprobte Methode mitgetheilt[1]).

Diese Fälle zeigen deutlich, dass sich das spectrale Verhalten des Bromsilbers mit seiner molecularen Structur ändert, je nachdem es aus dick- oder dünnflüssigen Lösungen gefällt ist.

B. Jodsilber in Form von Gelatine-Emulsion

mit überschüssigem Jodkalium gefällt, ist viele hundert Mal weniger lichtempfindlich als Bromsilber. Bei sehr langer Belichtung erhält man nach dem Hervorrufen mit alkalischem Pyrogallol ein schwaches Bild bei *G*, welches sich noch bei längerer Belichtung bis gegen *H* und gegen *F* ausdehnt und ein Maximum bei *G* $^1/_3$ *F* oder *G* $^1/_2$ *F* hat (Curve 6).

Wird fertige gewaschene Bromsilbergelatine mit 10—50% gewaschener Jodsilbergelatine gemischt, so sinkt die Empfindlichkeit des Gemisches um etwas gegen weisses Licht und die Intensität des Bildes vermindert sich meistens stark, dagegen wächst die Klarheit und die Platten neigen weniger zur Bildung von Lichthöfen. Im Spectrum erscheinen dann zwei Maxima: Eines zwischen *G* und *H*, worauf ein Minimum folgt[2]), und ein anderes Maximum (meistens stärkeres) zwischen *G* und *F*, welch letzteres durch das Jodsilber bewirkt wird. Dadurch wird eine aus Jodsilber- und Bromsilbergelatine gemischte Emulsion quantitativ empfindlicher im Blau als reine gereifte Bromsilbergelatine, deren Spectrumbild in Curve 4 und 5 repräsentiert wird. Curve 7 (Fig. 7) kommt dem fertigen gemischten Jodsilber + Bromsilber in Form von Gelatine-Emulsion zu; die Ausdehnung der Curve nach Ultraviolett und Grün liegt gewöhnlich zwischen Curve 3 und 4.

Während dieses von Abney gefundene Verhalten von gemischtem Jodsilber und Bromsilber übereinstimmend anerkannt wurde und auch bei meinen Versuchen, wie erwähnt, deutlich zum Vorschein kam, blieb die Frage zu entscheiden, ob bei langer Digestion solcher Emulsion diese beiden Maxima aufrecht erhalten bleiben oder in einander übergehen, wie Schumann angegeben hatte, was von anderer Seite angezweifelt wurde.

Bei meinen Versuchen giengen thatsächlich die getrennten Maxima von Brom + Jodsilber bei $^1/_2$ bis 1stündigem Erwärmen in ein einziges über, desgleichen, wenn Silbernitrat zu einem Gemische von Jodkalium und Bromkalium gegeben wurde, so dass die Fällung und nachfolgende Digestion von Jod- und

---

[1]) 30 *g* Silbernitrat werden in 250 *cm*³ Wasser gelöst und soviel Ammoniak zugesetzt, bis der entstandene Niederschlag sich wieder auflöst. Anderseits löst man 20—22 *g* Bromammonium, 0·2—0·3 *g* Jodkalium und 40 *g* harte Winterthur-Gelatine in 250 *cm*³ warmem Wasser. Man giesst unter Schütteln allmählich die Silberlösung in die Gelatinelösung, wobei die Temperatur beider Lösungen 30° C. nicht übersteigen soll, digeriert eine halbe Stunde, giesst in eine flache Schale und lässt völlig erstarren. Nach 6—12 Stunden wird zerkleinert, 10 Stunden in fliessendem Wasser gewaschen und dann werden die Glasplatten mit der geschmolzenen Emulsion überzogen. Legt man die gewaschene Emulsion in viel Alkohol, so wird sie entwässert und hält sich im Finstern monatelang. — Der geringe Jodgehalt macht die Bilder klarer und verhindert das Zusammenwachsen der Spectrallinien, ohne sonst schädlich zu wirken. Bei ersten Versuchen über die Wirkung von Farbstoffen ist indessen das Arbeiten mit reiner Bromemulsion gerathen, um das Resultat nicht zu verwirren.

[2]) Dieses Minimum tritt auch auf, wenn man zu reiner Bromsilbergelatine etwas Jodkalium hinzufügt und damit Platten übergiesst, ohne lange zu digerieren, wie auch Schumann fand.

Bromsilber gleichzeitig erfolgte. Die Empfindlichkeit einer solchen Emulsion gegen die weniger brechbaren Strahlen war grösser als die von reiner Bromsilberemulsion und das Maximum der Wirkung war etwas gegen *F* vorgeschoben. Die Curve 8 zeigt das Verhalten von Jodbromsilber. Am günstigsten wirkte ein Gemisch von 1 Mol. Jodsilber auf 8—20 Mol. Bromsilber. Wenn auch die jodsilberreicheren Emulsionen empfindlicher gegen Grün sind, so geben doch die jodsilberärmeren kräftigere, hübschere Bilder, z. B. sobald das Bromsilber 5 % Jodsilber enthält.

Das photographische Verhalten von Jodbromsilberemulsionen drängt die Vermuthung auf, dass sich eine Art Doppelverbindung von Jod- und Bromsilber bildet, was nicht unmöglich erscheint, da ja auch ein Gemisch von Chlor und Jodsilber zu gleichen Moleculen eine auffallende Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigt (nach Kohlrausch[1]) ist der Schmelzpunkt von Chlorjodsilber 260°), im Vergleich zu Jodsilber (Schmelzpunkt 540°) und Chlorsilber (Schmelzpunkt 485°). Es deutet also nicht nur das Verhalten gegen Licht, sondern auch gegen Wärme auf eine Wechselwirkung der Haloïdsalze des Silbers hin. Auch das krystallisierte Bromchlorsilber, welches mineralogisch als Embolit vorkommt, wäre hier in Betracht zu ziehen.

C. Chlorsilber in Form von Gelatine-Emulsion

(mit Ferrocitratentwickler oder Ferrooxalat und Bromkalium entwickelt) ist weniger empfindlich gegen weisses Licht als Bromsilber. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt weiter gegen Violett, respective Ultraviolett, als bei Jod- und Bromsilber. Fig. 6, Curve 1 zeigt das Spectrumbild auf Chlorsilbergelatine im grossen Steinheil'schen Spectrographen. Das Maximum liegt an der Grenze des sichtbaren Violett und des Ultraviolett bei *KH*; die Wirkung reicht bis *N* und *F* (bei kurzer Belichtung nur bis *L* und *G*). Chlorsilber- und 10—30 % Jodsilbergelatine-Emulsion geben zwei getrennt erkennbare Maxima: Eines bei *H* (dem Chlorsilber angehörig), das andere bei $G\,{}^1/_3\,F$ (dem Jodsilber angehörig), wie Curve 9 (Fig. 7) zeigt. Beim Digerieren oder Kochen solcher Emulsion gleichen sich die beiden Maxima ähnlich wie beim Jodbromsilber aus, allerdings schwieriger und nicht in allen Fällen. Chlorjodemulsion verträgt stärkere Entwickler, ohne verschleierte Bilder zu geben, als Chlorsilberemulsion und die Lichtempfindlichkeit nähert sich mehr jener des Bromsilbers, ohne das letztere zu erreichen.

Einwirkung von Farbstoffen als optische Sensibilisatoren auf Bromsilbergelatine bezüglich der Steigerung der Lichtempfindlichkeit gegenüber grünen, gelben und rothen Strahlen.

Obwohl Bromsilber bei langer Belichtung eine Wirkung in Spectralgelb und darüber hinaus zeigt, ist sie doch so gering, dass die damit erhaltenen Bilder dünn und verschwommen sind. Professor H. W. Vogel entdeckte im Jahre 1873 die Thatsache, dass beigemengte Farbstoffe das Bromsilbercollodion für grüne, gelbe und rothe Lichtstrahlen empfindlich machen (sensibilisieren), wenn sie selbe absorbieren[2]). Das Verhalten von Brom-, Chlor- und Jodsilber in Collodion gegen solche «optische Sensibilisatoren» wurde von ihm, sowie Waterhouse, Becquerel u. A. weiter verfolgt[3]) und von Ducos du Hauron[4]) und Cros[5]) praktisch verwertet.

---

[1]) Annal. Physik. Chemie, 1882, Bd. CCLIII, pag. 642.

[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., 1873, pag. 1305 u. ff.; ferner in den Photographischen Mittheilungen, Bd. IX, S. 236 u. ff.

[3]) Eine vollständige Übersicht, s. Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», 1884, Bd. I, pag. 50 und Bd. II, pag. 14.

[4]) Photographische Correspondenz, Bd. XVI, pag. 193 u. 229. Auch Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 7. Heft.

[5]) Photographische Correspondenz, Bd. XVI, pag. 107. Auch Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 7. Heft.

Mittlerweile erlitt die Photographie durch Einführung des Bromsilbergelatineverfahrens eine völlige Umwälzung. Es mussten neue Darstellungs- und Entwicklungsmethoden gefunden werden und die «optischen Sensibilisatoren», mit denen man Bromsilbergelatine färbte, erwiesen sich anfangs von so zweifelhafter Wirkung, dass Prof. Vogel die Trägheit der Bromsilbergelatine gegen optische Sensibilisatoren als Merkmal dieser «Modification» des Bromsilbers ansah[1]), obschon ihm die schwache sensibilisierende Wirkung z. B. von Anilinroth bekannt war. Da traten die Firmen Attout (genannt Tailfer) und Clayton mit einem französischen Patente hervor (Brevet 152645 vom 13. December 1882, respective 29. März 1883), nach welchem Bromsilbergelatine durch Eosin stark gelbempfindlich gemacht wird; sie nannten diese Platten «isochromatisch»[2]) und verwendeten sie zum Photographieren von farbigen Geweben etc.

Die günstige Wirkung von Eosin bestätigte später Schumann, und Prof. Vogel brachte Platten, welche mit einem nicht näher bekannten und nicht am Markte vorkommenden Farbstoff «Azalin» gefärbt sind, in den Handel. Ich griff diese Sache auf und unterzog über 140 Farbstoffe der Untersuchung auf ihre sensibilisierende Wirkung und zwar in theoretischer und praktischer Hinsicht.

Über die Art, Bromsilbergelatine zu färben.

Dies kann in zweifacher Weise geschehen: entweder durch Zusetzen von Farbstoff zur flüssigen Emulsion oder Baden der fertigen trockenen Platte in der wässerigen oder auch alkoholischen Lösung.

Quantität des zugesetzten Farbstoffes.

Die richtige Concentration des Farbstoffes ist das erste Erfordernis des Gelingens, was ich als bekannt voraussetze. Zuviel drückt die Gesammtempfindlichkeit herab, indem allzu dicke Farbstoffschichten über dem Bromsilber den Zutritt des Lichtes zu sehr hemmen; oft verwischen sich dann die Maximalwirkungen. Zu wenig Farbstoff lässt die Wirkung des optischen Sensibilisators zu sehr hinter die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers zurücktreten.

Die beste Concentration ist bei verschiedenen Farbstoffen verschieden. Man versuche am besten zuerst einen Zusatz von 2—4 *mg* per 100 cm^3 Emulsion oder dieselbe Menge gelöst in Wasser, welche Lösung man dann als Bad für die getrockneten Platten (durch 2—5 Minuten) anwendet. Farbstoffe von starkem Tingierungsvermögen muss man verdünnter, andere zehnmal concentrierter anwenden. Von Eosin genügt zum Beispiel schon $^1/_{10}$ *mg* per 100 cm^3, um die Emulsion bemerklich im Gelbgrün mit dem charakteristischen Streifen zu sensibilisieren, obschon das Auge keine röthliche Färbung wahrnimmt. Der Farbstoff kann aus solchen Gelatine-Emulsionen durch viele Stunden hindurch scheinbar ganz ausgewaschen werden und trotzdem ist seine sensibilisierende Wirkung im Spectrographen deutlich nachweisbar.

Wirkung verschiedener Farbstoffe auf Bromsilbergelatine.

Von der grossen Anzahl der untersuchten Farbstoffe erwiesen sich nur ein Theil als optische Sensibilisatoren für Bromsilbergelatine. Bei der Wirkung derselben muss man unterscheiden:

1. Den Einfluss auf die Gesammt-Empfindlichkeit der gefärbten Bromsilbergelatineplatte. Oft wird nämlich die Lichtempfindlichkeit für den blauen und violetten Theil des Spectrums herabgedrückt, so dass sie nur zum Beispiel $^1/_{10}$ der ursprünglichen besitzt (die meisten der von mir untersuchten violetten und grünen und viele andere Farbstoffe zeigen diese Eigenschaft).

---

[1]) Photographic News, 1883, pag. 426.

[2]) Photographische Correspondenz, 1884, pag. 63.

2. Den Einfluss auf die relative Empfindlichkeit für Gelb, Orange etc. Unabhängig davon, ob die Empfindlichkeit der gefärbten Bromsilbergelatine für den blauen Theil des Spectrums sinkt oder nicht, steigt dieselbe oft infolge der Wirkung des Farbstoffes für Gelb, Orange etc. Zum Beispiel sinkt bei Bromsilbergelatineplatten durch den Zusatz von Rose bengal die Empfindlichkeit für Blau auf $^1/_3$ oder $^1/_6$, während die Empfindlichkeit für Gelbgrün (in der Nähe der Linie *D*) viel grösser wird als bei ungefärbten Platten (vergl. auch beim Cyanin). Hier sinkt die Gesammtempfindlichkeit und steigt die relative Gelbgrün-Empfindlichkeit, so dass solche gefärbte Platten zum Beispiel 3—6mal länger belichtet werden müssen, um ein photographisches Bild im Tageslicht zu geben, wobei dann allerdings gelbgrüne Pigmente kräftiger, blaue dagegen gleich kräftig wie bei ungefärbten erschienen sind.

Soll eine photographische Platte die Farben mit demselben Helligkeitseffect reproducieren, wie sie dem menschlichen Auge erscheint, so soll das Orange (bei *C*) und Hellblau (bei *F*) im Spectrum ungefähr gleich wirken, Gelb (bei *D*) 8mal und Gelbgrün (bei *D*) ungefähr 10mal, Grün (bei *E*) etwa 3mal stärker als Hellblau wirken, Violett aber nur den zehnten Theil der Wirkung des letzteren haben. Bis jetzt ist kein Verfahren beschrieben worden, welches diesen Anforderungen entspricht; wohl aber gelingt es, durch Einschalten von gelben Gläsern das Blau soweit abzuschwächen, dass dann auf gefärbten Bromsilberplatten[1]) das Gelbgrün viel kräftiger als Blau und Violett auf der Platte erscheint, wie dies zum Beispiel Curve 17 (Eosinplatten, belichtet durch gelbes Glas) zeigt. Hier fehlt jedoch noch die Wirkung im Roth oder Orange. Für solche Platten, welche durch optische oder chemische Hilfsmittel alle Farben mit demselben Helligkeitseffect (Helligkeitswert), welchen diese für das Auge haben, photographisch wiedergeben, schlage ich den Namen «orthochromatische Platten» vor. Bekanntlich geben die jetzt gebräuchlichen photographischen Platten das Orange und Gelb viel dunkler (fast schwarz) als das Dunkelblau und Violett, welche fast wie Weiss wirken.

Hofmann's Violett, sowie verschiedene Handelssorten dieser Farbe, wie Dahlia, Primula, Jodviolett[2]), bewirken eine gesteigerte Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine für Orange, Gelb und Grün, sowohl bei den in Wasser als in Alkohol löslichen Sorten. Die Gesammtempfindlichkeit sinkt, die gesteigerte Orange-Empfindlichkeit hat das Maximum zwischen *D* und *C* (etwas näher zu *D*). Bei kurzer Belichtung tritt dieses Maximum in der Lage von Curve 10 auf; bei längerer Belichtung erstreckt sich die Wirkung bis über *C* gegen Roth und ist durch das Grün — mit einem Minimum zwischen *D* und *E* — zu verfolgen. Sehr ähnlich wirkt auch das Methylviolett, Violett de Paris und namentlich das Benzylrosanilinviolett (Methylviolett 6 *B*), Gentianaviolett *B*, Gentianaviolett *BR*, sowie das Säureviolett. Die Steigerung der Empfindlichkeit im Orange erfolgt bei allen diesen Farbstoffen an ziemlich derselben Stelle; nur tritt mitunter das Maximum steil und kräftig hervor (Curve 10), in anderen Fällen (bei geänderter Concentration und längerer Belichtung) verläuft aber die Curve der Wirkung allmählich zu einem schwachen Maximum zwischen *D* und *C* anwachsend, sehr flach im Orange bis gegen Roth bei *B*. Die Intensität der Wirkung im Blau auf derartig gefärbte Bromsilbergelatine ist grösser als im Orange.

Von den grünen Farbstoffen zeigen Säuregrün, Bittermandelölgrün (in den Handelssorten Solidgrün, Malachitgrün, Neugrün, Benzalgrün), ferner Aethylgrün (Solidgrün *J*, Brillantgrün) und Methylgrün ziemlich übereinstimmend das Maximum der Rothempfindlichkeit bei *C*. Bei kurzer Belichtung beschränkt sich die Wirkung der wenig brechbaren Strahlen auf dieses mehr oder weniger deutlich ausgedrückte Maximum (Curve 12); bei längerer Belichtung aber ist eine Wirkung bis gegen *B* im Roth bemerkbar, sowie im schwachen Grade über Gelb und Grün; dagegen entsteht ein viel kräftigeres Bild im Blau bis Ultraviolett. Diese Sensibilisierung der genannten grünen

---

[1]) Die Gelb- und Rothempfindlichkeit gewöhnlicher ungefärbter Bromsilbergelatine ist so gering, dass man trotz vorgeschobener gelber Gläser ein Gemälde nicht correct im richtigen Helligkeitswert der Pigmente photographieren kann.

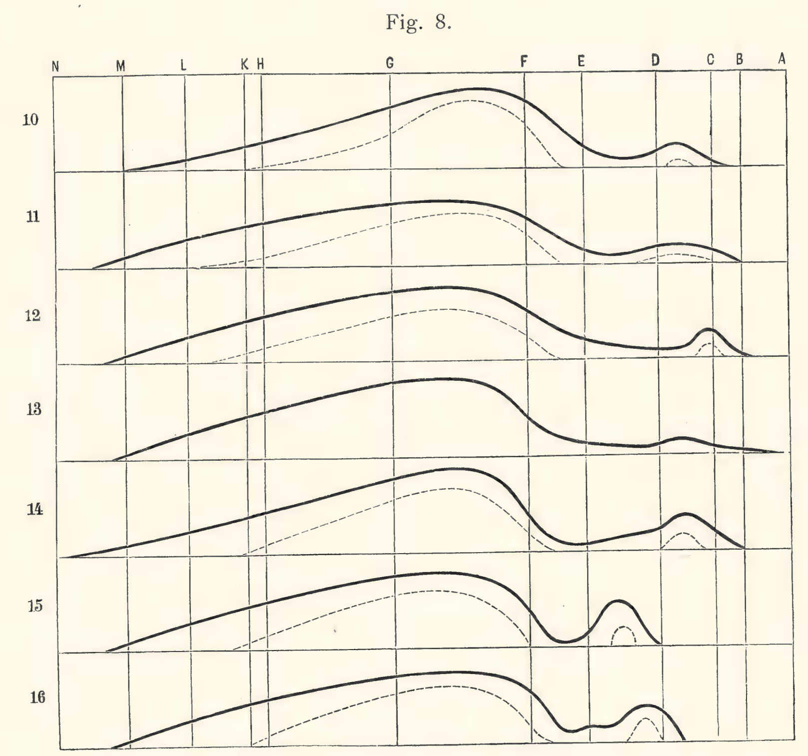
[2]) Als Bad in 30—40%igem Alkohol angewendet; ebenso die anderen „alkohollöslichen" Violette.

Farbstoffe für Roth ist nur bei starkem directen Sonnenlichte und richtig gewählter Concentration nachweisbar; sie ist also nicht immer mit Sicherheit zu erkennen. Dasselbe gilt von Aldehydgrün und Chlorophyll[1]), welches bei meinen Versuchen aber sehr selten eine bedeutende Rothempfindlichkeit der Bromsilbergelatine bewirkte.

Jodgrün zeigte bei einer Sorte das Maximum der Wirkung zwischen D und C im Orange (Curve 13) und war gegen Roth bis nahe zu A empfindlich; bei anderen Sorten (welche weniger blaugrün erschienen) lag das Maximum weiter gegen C im Roth. Abgesehen von der verminderten Gesammtempfindlichkeit der mit Jodgrün gefärbten Platten zeigten dieselben von allen die beste Empfindlichkeit gegen das äussere Roth. Die Versuche gelangen bei bedeutender Verdünnung sowie auch bei grösserer Concentration.

Cyanin ist ein bei Bromsilbergelatine sehr guter Sensibilisator für Orange und Roth, wie ich gleichzeitig mit Schumann fand. Dies gilt in erster Linie vom Jodcyanin, das ist das gewöhnliche Cyanin (Chinolinjodcyanin[2]). Bei kurzer Exposition erhält man neben der kräftigen Blauwirkung auch eine weniger starke Wirkung zwischen D und C ($D\,^1/_3\,C$ bis $D\,^1/_2\,C$), während im Grün und Gelb nur wenig von einer Schwärzung bemerkbar ist (Curve 14). Bei längerer Belichtung erstreckt sich die Wirkung vom blauen Theil continuierlich bis nach B im Roth. Dabei tritt ein Minimum der Wirkung vor E auf ($F\,^2/_3\,E$); dann folgt ein schwaches nicht immer leicht erkennbares Maximum vor D ($E\,^3/_4\,D$) und das erwähnte stärkere bei $D\,^1/_2\,C$. Die überwiegende Hauptwirkung erfolgt aber, falls man kein gelbes Glas vorschiebt, im Blau (Curve 14). Ganz ähnlich verhält sich Chlor-Cyanin, Sulfat-Cyanin und Nitrat-Cyanin, jedoch wirkt das Jod-Cyanin betreffs der Empfindlichkeit der damit gefärbten Platten am günstigsten; bei allen vier Cyanin-Arten liegt das Maximum der Orange-Empfindlichkeit an derselben Stelle. Die Gesammtempfindlichkeit der Cyaninplatten gegen weisses Licht ist geringer als die von ungefärbten Platten (vielleicht $^1/_{10}$ oder $^1/_5$), die relative Orange-Empfindlichkeit jedoch mehr als 100 mal grösser. Man muss beim Arbeiten damit stets gedämpftes dunkelrothes Licht anwenden und möglichst im Schatten arbeiten. Schumann empfiehlt, das rothe Licht durch braunes Papier zu dämpfen, was auch ich praktisch fand.

Fig. 8.



10 und 11. Spectrumbild auf Bromsilbergelatine gefärbt mit Methylviolett, Violett de Paris, Benzylrosanilinviolett, Jodviolett, Dahlia, Gentianaviolett, Säureviolett. — 12. Dasselbe mit Säuregrün, Solidgrün, Methylgrün, Brillantgrün. — 13. Mit Jodgrün. — 14. Mit Cyanin. — 15. Mit Brom-Eosin. — 16. Mit Rose bengal + Ammoniak.

Mischt man dem Cyanin, mit welchem man die Emulsion färbt, etwas Ammoniak bei[3]), so treten die Maxima der Wirkung kräftiger hervor.

---

[1]) Chlorophyll sensibilisiert Bromsilbercollodion gut für Roth und Orange (Becquerel, Ives u. A.; s. Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 7. Heft).

[2]) Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. II, pag. 553.

[3]) Gut ist auch ein Bad von 100 cm^3 Wasser, 2 cm^3 alkoholische Cyaninlösung (1 : 400) und ein wenig Ammoniak.

Eosin und die von ihm abstammenden Eosinfarben sind sämmtlich sehr gute Sensibilisatoren für Grün, Gelbgrün und eventuell für Gelb. Mit diesen Farbstoffen ist die Wirkung der optischen Sensibilisatoren nicht schwer zu studieren und selbst bei zerstreutem Tageslichte nachzuweisen.

Brom-Eosin versuchte ich in den Handelssorten: Eosin gelbstichig oder Eosin *J*, Pyrosin *J*, Erythrosin gelblich. Alle gaben bei kurzer Belichtung neben dem gewöhnlichen Bromsilberspectrum ein Maximum der Farbstoffwirkung zwischen *E* und *D* ($E\,{}^1\!/_2\,D$), während zwischen *E* und *F* keine Wirkung bemerkbar ist (Curve 15). Bei längerer Belichtung wächst das Maximum im Gelbgrün an, die Wirkung erstreckt sich steil abfallend bis *D*; anderseits fällt die Curve auch gegen *E* und erreicht zwischen *F* und *E* ($E\,{}^1\!/_2\,F$) ein Minimum (Curve 15). Zusatz von Ammoniak in den oben angegebenen Mengen steigert die Wirkung im Gelbgrün; das Maximum tritt intensiver auf und die Wirkung ist auch rechts und links vom Maximum etwas stärker sichtbar. Zugleich tritt ein zweites schwaches Maximum der Farbstoffwirkung bei *E* — welches sonst kaum erkennbar ist — ein wenig deutlicher auf; es ist in Curve 15 angedeutet.

Die bläulichen Nuancen von Eosinfarben haben ein Absorptionsband weiter im Gelb. Dementsprechend liegt auch das Band der optischen Sensibilisierung näher der Linie *D*. Dies gilt vom blaustichigen Eosin (Eosin *B*) und dem bläulichsten aller Eosine: Bengalrosa[1]), deren Wirkung ich zuerst im April 1884 in einer vorläufigen Mittheilung[2]) bekannt machte. Das Spectrum mit bengalrosahältiger Bromsilbergelatine zeigt Curve 16 mit kurzer und langer Belichtung.

Bei Gegenwart von Ammoniak tritt das Maximum bei *D* bedeutend kräftiger hervor; die Wirkung erstreckt sich dann — reichliche Belichtung vorausgesetzt — weiter gegen die weniger brechbaren Strahlen. Zwischen der Hauptwirkung im Blau und dem schwächeren Maximum bei *D* tritt noch ein weniger deutliches bei *E* auf, welches den Übergang der Wirkung im Gelb und Blau vermittelt.

Auch die anderen Eosinfarben erwiesen sich als optische Sensibilisatoren für Gelbgrün und Gelb, nämlich: Methyleosin (Methylerythrin), Aethyleosin, Phloxin (Kalisalz des Tetrabrom-Dichlorfluoresceïn), Cyanosin (Methyläther des Phloxin), Aureosin (Chlorfluoresceïn) und Safrosin (Bromnitrofluoresceïn). Das Band der Sensibilisierung liegt zwischen jenem von Eosin und Rose bengal, je nach der Lage des Absorptionsstreifens. Die erzielbare Lichtempfindlichkeit ist jedoch nicht bei allen gleich, sondern zum Beispiel bei Cyanosin und Phloxin kleiner als bei Eosin.

Lässt man das Sonnenlicht durch gelbes Glas oder eine Lösung von Kaliumbichromat (1:1000) fallen, bevor es in den Spalt des Spectralapparates eintritt, so wird das Ultraviolett, der grösste Theil des Violett und das Blau bedeutend geschwächt. Dadurch steigt die relative Helligkeit des Spectrums im Gelbgrün, Gelb und Orange. Durch Eosin in richtiger Weise gefärbte Bromsilbergelatine gibt dann ein Spectrumbild, in welchem die Schwärzung im Gelbgrün, diejenige im Blau etc. weitaus überwiegt. Curve 17 stellt diese Wirkung dar. Platten, welche in dieser Weise die Farben wiedergeben, sind gut zur Photographie von gelben und blauen Farben zu verwenden, weil ja auch dem menschlichen Auge das Gelb ungefähr in demselben Masse heller als Blau und Violett erscheint.

Die Rothempfindlichkeit der Eosinfarben ist aber ungenügend und die Grünempfindlichkeit verhältnismässig zu gross.

Curve 18 zeigt das Spectrumbild auf einer Bromsilbergelatineplatte, welche mit einem Gemische von Eosin und Cyanin gefärbt ist. Die punktierte Curve 18 entspricht einem Überschuss von Eosin, die ausgezogene einem Überschuss von Cyanin.

Diese Farbstoffgemische zeigen jedoch im Spectrographen nicht die reine Wirkung eines jeden einzelnen. Der eine beeinträchtigt die Wirkung des anderen. Mit Cyanin + Eosin gefärbte Emulsion

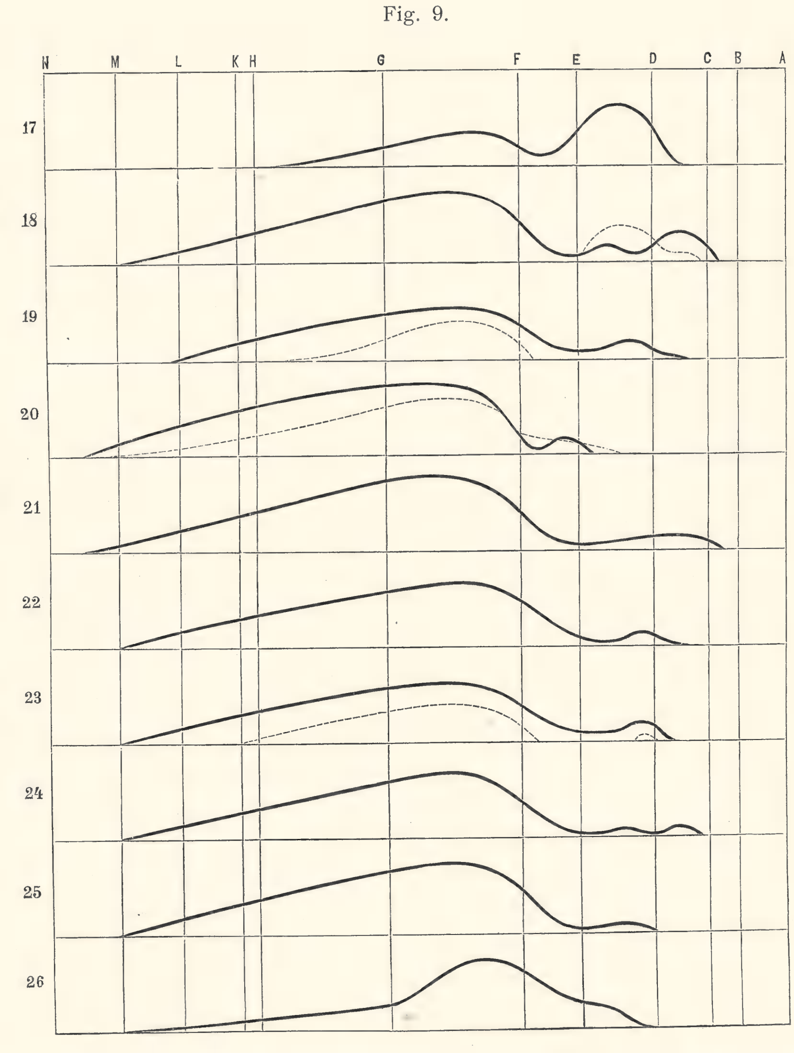
---

[1]) Natronsalz des Tetrajod-Dichlorfluoresceïn.

[2]) Photographische Correspondenz, 1884, pag. 95; ferner pag. 2 dieser Abhandlungen.

besitzt eine geringere Rothempfindlichkeit als die mit Cyanin allein gefärbte; in dem Gemisch der beiden ist die Empfindlichkeit für Gelbgrün gleichfalls geringer geworden. Trotzdem kann durch Mischung von Farben die relative Empfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen auf eine grössere Anzahl verschiedener Farben des Spectrums ausgedehnt werden, indem man das Minimum der Wirkung des einen Farbstoffes durch Zusatz eines anderen Farbstoffes zum Verschwinden bringt, der daselbst sein Maximum hat. Meine Versuche berechtigen zu der Hoffnung, dass man auf diese Weise eine gleichmässige Empfindlichkeit des Bromsilbers für das ganze Spectrum erreichen könne, ohne dass einzelne Maxima und Minima hervortreten.

Fig. 9.



17. Spectrumbild auf Bromsilbergelatine gefärbt mit Eosin (durch gelbes Glas). — 18. Dasselbe mit Cyanin+Eosin. — 19. Anilinroth. — 20. Fluoresceïn+Ammoniak (ausgezogene Curve: nass; punktierte Curve: trocken). — 21. Resorcinblau. — 22. Rothes Corallin. — 23. Naphtalinroth. — 24. Bleu-Coupier. — 25. Safranin. — 26. Chrysanilin.

Anilinroth sensibilisiert für Gelb und Grüngelb. Ich versuchte salzsaures und essigsaures Rosanilin, sowie Coupier's Toluolroth[1]) mit gleichem Erfolge. Das Maximum der optischen Sensibilisierung liegt bei $E\,^2/_3\,D$; die Wirkung erstreckt sich schwach bis über D und verläuft andererseits mit einem Minimum bei E bis Blau, Violett und Ultraviolett (Curve 19, Fig. 9). Bei kurzer Belichtung — noch bevor die Wirkung im Gelb auftritt — zeigt sich auf den mit Anilinroth gefärbten Platten die Wirkung im Violett und Ultraviolett geschwächt und eine starke Blau-Empfindlichkeit tritt zwischen G und F hervor (punktierte Curve 19). Auffallend erscheint mir, dass Säurefuchsin (rosanilinsulfosaures Natrium) bei meinen Präparaten nicht dieselbe Sensibilisierung im Gelb wie Anilinroth, aber gleichfalls eine Schwächung im Violett verursachte.

Mit Fluoresceïn und Ammoniak erhielt ich auf trockenen Bromsilbergelatineplatten eine Sensibilisierung für Grün bis in die Nähe von D, ohne ein daselbst hervortretendes Maximum zu beobachten (punktierte Curve 20), dagegen nass (nach langer Belichtung) tritt ein Maximum der Wirkung im Grün auf, nämlich ein Band mit erkennbarem Maximum in der Nähe von E (ausgezogene Curve 20); infolge der langen Belichtung erscheint das Bild sehr intensiv. Eine ähnliche Wirkung wie trockenes Fluoresceïn zeigt Chrysolin (Benzylfluoresceïn) auf Bromsilbergelatine, nur ist die Wirkung im Grün intensiver und erstreckt sich auch weiter ins Gelb (bis über D). Beide Farbstoffe schädigen die Gesammtempfindlichkeit wenig.

---

[1]) D. i. Anilinroth aus Anilin und Nitrotoluol, s. «Neues Handwörterbuch der Chemie», Bd. I, pag. 620; auch M. Vogel: «Die Entwicklung der Anilin-Industrie», 1870, pag. 177.

Auch mit Resorcinblau (Bleu fluorescent [1]) erhielt ich nur auf nassen mit der Farbstofflösung getränkten Platten eine (wenn auch geringe) Sensibilisierung, welche sich bis zu C erstreckte (Curve 21). Bei kurzer Belichtung tritt (ähnlich wie beim Anilinroth) die Wirkung im Blau dadurch besonders stark hervor, weil die Wirkung des Ultraviolett und Violett vermindert wird.

Corallin gab mir nicht immer sichere Resultate, ausgenommen in der Sorte «Rothes Corallin». Dieselbe bewirkte sowohl für sich als bei Gegenwart von Ammoniak eine mässige Steigerung der Empfindlichkeit im Gelb bei D. Die Wirkung erstreckte sich ins Orange gegen C und gieng, indem ein Minimum bei $E\,{}^1/_2\,D$ auftrat, allmählich zur intensiven Wirkung im Blau über (Curve 22, Fig. 9). Säuren vermindern die Wirkung.

Naphtalinroth (Magdalaroth) gibt ein kräftiges Maximum der Gelbwirkung bei D. Bei kurzer Exposition steht dieses Maximum getrennt, dann beginnt erst wieder die Wirkung im Blaugrün, die sich bis ins Ultraviolett erstreckt (punktierte Curve 23). Bei längerer Belichtung reicht die Wirkung bis ins Orange und verläuft mit schwacher Grünempfindlichkeit gegen das brechbare Ende des Spectrums zu (Curve 23).

Bleu-Coupier (Sulfosäure des nach dem Nitrobenzolverfahren gewonnenen Violanilin) bewirkt eine Sensibilisierung für die weniger brechbaren Strahlen, welche dadurch bemerkenswert ist, dass sich (neben dem gewöhnlichen Maximum für Bromsilbergelatine im Blau) zwei Maxima geltend machen: eines im Grün ($E\,{}^2/_3\,D$), das andere im Orange ($D\,{}^1/_2\,C$), wie Curve 24 darstellt. Es erscheint möglich, dass das mir vorliegende Bleu Coupier kein reiner Farbstoff, sondern ein Gemisch zweier verschiedener Farbstoffe ist.

Safranin ist ein guter Sensibilisator für Grün. Seine Wirkung erstreckt sich bei genügend langer Belichtung bis etwas über D. Die Wirkung im Grün stieg bei meinen Versuchen zu keinem starken Maximum an, sondern verläuft bis E, wonach die Curve der Wirkung gegen Blau rasch aufsteigt (Curve 25). Auch gewisse Arten von Ponceau bewirken einen ähnlichen Effect, z. B. Ponceau 3 *R*, Phenolponceau, Bibericher Scharlach [2]) (die letzteren wohl nur in geringem Grade), sowie Grenadin (ein Abfallsproduct bei der Anilinroth-Erzeugung), welches bei kurzer Belichtung das Spectrumbild an beiden Enden verkürzt und kräftiger macht, bei längerer Belichtung aber bis D sensibilisiert.

Chrysanilin ist ein guter Sensibilisator für Grün. Seine Wirkung in ammoniakalischer Lösung in diesem Sinne erwähnte Dr. Lohse [3]). Ich fand diesen Farbstoff auch in neutraler wässeriger Lösung wirksam. Er veränderte die Wirkung des Sonnenspectrums auf damit gefärbte Bromsilbergelatine in merkwürdiger Weise.

Die Wirkung des Violett und Ultraviolett sinkt, im Blau (bei $G\,{}^2/_3\,F$) zeigt sich eine intensive Schwärzung, welche gegen E allmählich abnimmt, durch das Grün fortläuft und vor D verschwindet (Curve 26, Fig. 9). Dadurch erscheint die Curve, verglichen mit jener der ungefärbten Bromsilbergelatine, weiter nach Grün verschoben. Die Schwärzung zufolge der Sensibilisierung des Chrysanilins im Grün schliesst sich so eng an das normale Spectrum auf Bromsilber an, dass keinerlei Unterbrechung zu gewahren ist, was übrigens auch bei Chrysolin der Fall ist.

Viele Farbstoffe geben auf Bromsilbergelatine kein deutliches Sensibilisierungsmaximum im Grün, Gelb oder Roth, aber beeinflussen das Spectrumbild auf Bromsilber im blauen und violetten Theil. Zum Beispiel wird durch Säurefuchsin, trockenes Resorcinblau, Anilinroth (bei kurzer Belichtung),

---

[1]) Benedikt: «Die künstlichen Farbstoffe», 1883, pag. 171.

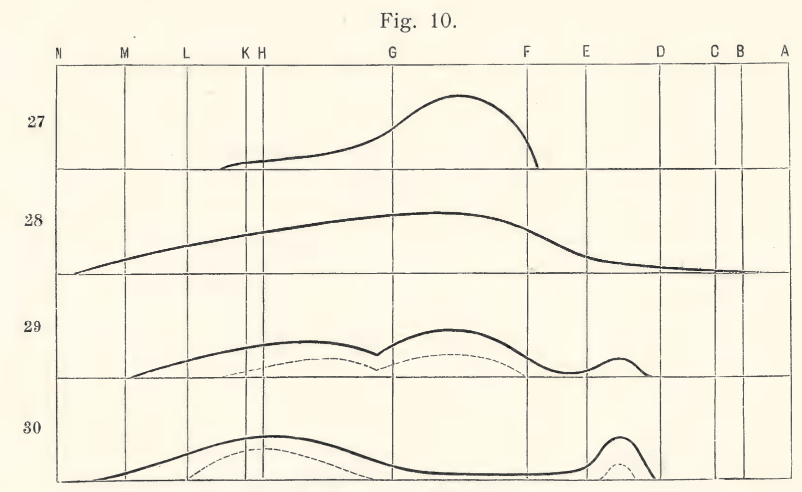
[2]) Vergl. «Neues Handwörterbuch der Chemie», Bd. IV, unter «Naphtalin»- und «Naphtalfarbstoffe».

[3]) Dr. Lohse fand in einer Concentration von 0·004 *g* Farbstoff, 2 cm^3 Ammoniak und 100 cm^3 Wasser als Sensibilisatoren für Gelbgrün und Grün: Chrysanilin, salpetersaures Chrysanilin, salzsaures Diamidoazobenzol. Dagegen nicht oder wenig wirksam folgende gelbe Farbstoffe: Orthonitrophenol, Orthonitroanilin, Paranitroanilin, Metanitroanilin, Thymochinon, Phenanthrochinon, Chrysophansäure, Tropaeolin 00, Quercitrin, Gelbholzextract, Aloe, Diamidobenzol, Amidoazobenzol, Nitrosodimethylanilin, Picraminsäure, Martiusgelb, Diamantgelb, Tropaeolin *J* (Photographisches Archiv, 1884, pag. 221; auch Photographische Mittheilungen, Bd. XXI, pag. 130).

Corallin (bei kurzer Belichtung) und viele andere, sowohl gelbe, rothe, als violette und blaue Farbstoffe das Ultraviolett und Violett geschwächt, wodurch das Blau dadurch relativ stärker erscheint und die allgemeine Empfindlichkeit sinkt (Curve 27, Fig. 10). Auf diese Weise erscheint es möglich, gewisse Theile des Spectrums zu unterdrücken.

Andere Farbstoffe sensibilisieren Bromsilbergelatine ohne deutliches Maximum für die weniger brechbaren Strahlen. Bei Bromsilbergelatineplatten, welche mit schwach ammoniakalischem Hämatoxylin, ammoniakalischer Curcumatinctur, löslichem Berliner Blau, salzsaurem Monophenylrosanilin u. a. gefärbt sind, lässt sich die Wirkung des Sonnenspectrums ins Gelb und weiter bis ins Roth verfolgen (Curve 28). Jedoch erhielt ich nie jene Deutlichkeit in der Photographie der Fraunhofer'schen Linien, wie bei Anwendung von Farbstoffen mit starkem Maximum der Sensibilisierung, sondern zumeist ist das Bild verschwommen und schleierig, als ob es zu lange belichtet worden wäre.

Fig. 10.



27. Spectrumbild auf Bromsilbergelatine, gefärbt mit Säurefuchsin, Resorcinblau etc. bei kurzer Belichtung. — 28. Dasselbe mit Hämatoxylin, löslichem Berliner Blau etc. — 29. Jodsilber + Bromsilber, gefärbt mit Eosin. — 30. Chlorsilbergelatine mit Eosin.

Jodbromsilbergelatine und Farbstoffe.

Gemische von fertiger Jodsilbergelatine und Bromsilbergelatine geben, wie oben erwähnt wurde, ein Spectrumbild, welches zwei (durch ein Minimum getrennte) Maxima zeigt; nämlich das eine im Violett, das andere im Blau. Färbt man solche Schichten mit Eosin oder einem anderen Farbstoff, so kommt noch ein drittes Maximum im Gelbgrün oder an der für die optische Sensibilisierung charakteristischen Stelle dazu. Curve 29 (Fig. 10) zeigt das Spectrumbild auf Jodsilber + Bromsilber, gefärbt mit Eosin. Das Maximum der Eosinwirkung liegt zwischen E und D, genau an jener Stelle, wo es bei reiner Bromsilbergelatine sich befindet, und zwar ist nur ein einziges Band, welches nirgends durch ein Minimum unterbrochen ist, an der Stelle der optischen Sensibilisierung vorhanden; daneben tritt das charakteristische Spectrumbild auf Jodsilber + Bromsilber im blauen Theil auf, so dass im Ganzen drei Maxima vorhanden sind. Ähnlich verhalten sich die anderen Farbstoffe.

Jodbromsilbergelatine, bei welcher durch Digestion die beiden Maxima ineinander übergegangen sind (s. pag. 8, Curve 7 und 8, Fig. 7), hat das Maximum der durch Farbstoffe bewirkten optischen Sensibilisierung gleichfalls an derselben Stelle als Bromsilbergelatine. Bei einem Gehalt des Bromsilbers von 1—3% Jodsilber wird die Wirkung der Farbstoffe nicht merklich modificiert. Steigt aber der Jodsilbergehalt auf 10—30%, so sensibilisieren die Farbstoffe, soweit ich sie untersuchte, nicht mehr so kräftig für die weniger brechbaren Strahlen. Schumann beobachtete, dass reine Jodsilbergelatine[1]) durch Eosin überhaupt nicht für Gelbgrün sensibilisiert werden kann, was bei Bromsilber so leicht gelingt; dieses Verhalten des Jodsilbers erklärt die oben erwähnte Erscheinung.

Chlorsilbergelatine wird durch Eosin, Cyanin und andere beim Bromsilber wirkende Farbstoffe kräftig sensibilisiert. Auch in diesem Falle liegt das Maximum der Farbstoffwirkung an

[1]) Das Jodsilber wurde mit überschüssigem Jodkalium gefällt und die fertige Emulsion mit alkalischem Pyrogallol hervorgerufen.

derselben Stelle wie bei Bromsilbergelatine. Daneben kommt das Spectrum im violetten Theil in der für Chlorsilber charakteristischen Weise zur Wirkung. Curve 30 (Fig. 10) zeigt Chlorsilbergelatine mit Eosin gefärbt. Bei kurzer Belichtung (punktierte Curve 30) erscheint ein Maximum bei H am Beginne des Ultraviolett; im Blau und Grün ist keine Wirkung bemerklich, dagegen tritt bei $E\,{}^1/_2\,D$ die Eosinwirkung kräftig auf. Bei längerer Belichtung läuft eine schwache Wirkung durch Blau und Grün bis zum Gelb, wo mitunter ein Maximum erscheint, welches jenes im Violett übertrifft.

Gemische von Jodsilber- mit Chlorsilbergelatine, sowie Bromsilber- mit Chlorsilbergelatine verhalten sich gegen Farbstoffe in analoger Weise wie Jodsilber mit Bromsilber gemischt. Chlorsilber mit 10—20% Jodsilber gibt nach Eosinzusatz klare und kräftige Bilder mit sehr starker relativer Empfindlichkeit im Gelbgrün, welche meistens das gefärbte Bromsilber übertrifft.

Einfluss ungefärbter Substanzen auf die Farbenempfindlichkeit der Bromsilbergelatine.

Badet man gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten in ganz schwacher, am besten etwas angesäuerter alkoholischer Silbernitratlösung[1]) und trocknet sie, so steigt ihre Empfindlichkeit gegen weisses Licht um das Zwei- bis Dreifache[2]). Im Sonnenspectrum tritt zuerst diese Wirkung als Vermehrung der Gesammtempfindlichkeit hervor, bei genauerer Betrachtung aber findet man, dass auch die relative Empfindlichkeit gegen die weniger brechbaren Strahlen etwas gestiegen ist. Ebenso wirken ammoniakalische Silberlösungen, welche das Bild aber kräftiger machen. Solche Platten sind jedoch nur einen Tag lang haltbar und kommen den gefärbten Platten an Farbenempfindlichkeit nicht entfernt gleich.

Wird eine mit Eosin gefärbte Bromsilbergelatineplatte in einer schwachen (am besten alkoholischen) Silbernitratlösung gebadet, so bildet sich Eosinsilber[3]) neben überschüssigem Silbernitrat; solche Platten sind dann im Allgemeinen empfindlicher gegen weisses Licht, als auch relativ mehr empfindlich für Gelbgrün[4]). Ähnlich verhalten sich auch andere Farbstoffe.

Badet man Bromsilbergelatineplatten durch einige Minuten in verdünntem Ammoniak[5]) und trocknet sie, so erscheinen sie ungefähr zweimal empfindlicher gegen weisses Licht und geben viel intensivere Bilder.

Gegen das Sonnenspectrum erweisen sich solche Platten im selben Verhältnis allgemein empfindlicher, ohne dass eine Vermehrung der Empfindlichkeit gegen weniger brechbare Strahlen besonders hervortreten würde. Die Schwärzung aber wird viel intensiver im ganzen Spectrumbild. Setzt man dem verdünnten Ammoniak sensibilisierende Farbstoffe zu, so erscheint auch das Sensibilisierungsband kräftiger.

Die Wirkung des Ammoniaks, welches sich während des Trocknens wieder gänzlich verflüchtigt, kann nur auf eine molekulare Änderung des Bromsilbers zurückzuführen sein, welche in hohem Grade die Lichtempfindlichkeit desselben beeinflusst, wie ich schon in meiner früheren Abhandlung gezeigt habe.

Die Lösung des Bromsilbers in Ammoniak hinterlässt in der That beim Verdunsten mikroskopische Krystallchen, wie Elsden[6]) gezeigt hat; auch bei der Fällung von Bromsilber in Anwesenheit von viel

---

[1]) 100 cm^3 Alkohol und 0·1—0·5 cm^3 einer 10%igen wässerigen Silbernitratlösung.

[2]) Unter Anwendung der gebräuchlichen Entwickler.

[3]) Eosinsilber für sich allein ist nach H. W. Vogel gelbempfindlich (bei D gegen Grün zu); dieses Verhalten machte zuerst Robert Amory im Jänner 1878 in der amerikanischen Akademie bekannt (Journ. Photograph. Society Great Britain., Juni 1884).

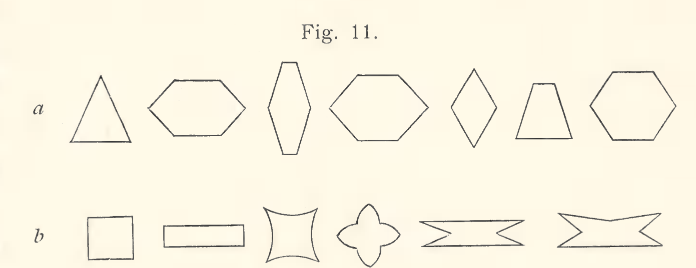
[4]) Die Bilder lassen sich im Pyrogallol als Eisenoxalat klar entwickeln und copieren gut.

[5]) 1—10 cm^3 Salmiakgeist und 100 cm^3 Wasser.

[6]) Photographic News, 1881, pag. 174.

Ammoniak bilden sie sich. Sie haben je nach der Concentration der Lösung die Form von Fig. 11 *a* [1]) oder Fig. 11 *b* [2]), eine Grösse von 0·02—0·2 *mm* und eine Dicke von ungefähr 0·001 *mm*. So grosse Krystalle bilden sich beim Baden von Bromsilbergelatine in verdünntem Ammoniak nicht; allein beim Verdunsten des Ammoniaks aus der feuchten Platte wird das Bromsilber ohne Zweifel krystallinisch und dies mag die gesteigerte quantitative Lichtempfindlichkeit verursachen.

Fig. 11.



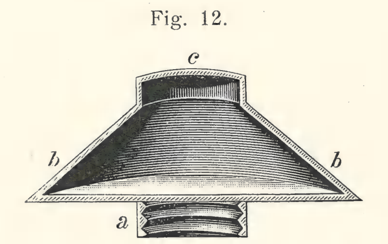
Krystallisation von Bromsilber mit Ammoniak im Mikroskop.

Auch Ätzkali und Alkalicarbonate erhöhen die Empfindlichkeit, wobei sie als bromabsorbierende Mittel wirken dürften. Grosse Mengen dieser Zusätze haben jedoch in der Praxis der Fabrikation von Bromsilbergelatineplatten keine Anwendung gefunden, weil die Haltbarkeit der letzteren dadurch leiden würde. Dagegen erwies sich der Zusatz ganz kleiner Mengen von Bromammonium und Soda zur Emulsion vor dem Giessen für die Empfindlichkeit förderlich. Auch Natriumsulfit wirkt als mässiger Sensibilisator.

Versuche über die chemische Beschaffenheit des Bromsilbers, welches mit Farbstoffen und Gelatine gemischt ist.

Für die Beurtheilung der Phänomene, welche Bromsilber in gefärbtem oder nicht gefärbtem Zustande im Sonnenspectrum zeigt, sowie über die Rolle, welche Gelatine hiebei spielt, ist die Entscheidung der Frage von Wichtigkeit: Vereinigt sich Bromsilber mit den genannten Substanzen oder nicht? Dabei sind dieselben Versuchsbedingungen einzuhalten, wie bei der Darstellung einer lichtempfindlichen Bromsilberemulsion. Wird Bromsilbergelatine-Emulsion nach dem gewöhnlichen Processe dargestellt, gewaschen und dann im flüssigen Zustande in einer Centrifugalmaschine ausgeschleudert, so kann man das Bromsilber von der Gelatine trennen. Herr J. Plener hat eine Maschine zur Reinigung des photographisch zu verwendenden Bromsilbers construiert, welche er mir freundlichst zu diesen Versuchen zur Verfügung stellte. Fig. 12 zeigt das verwendete Gefäss aus Kanonenbronze, welches innen gut vergoldet ist. Bei *a* wird der mit der flüssigen Emulsion beschickte und dann bei *c* verschlossene Behälter auf eine verticale Axe befestigt, welche dann mit einer Geschwindigkeit von 4000—6000 Umdrehungen per Minute gedreht wird. Durch die Centrifugalkraft wird alles Bromsilber an die Wände des Gefässes bei *bb* geschleudert und bildet daselbst eine zusamenhängende Masse, so dass die Gelatinelösung klar abgegossen und das Bromsilber mit Wasser gewaschen werden kann. Auf diese Weise kann man das Bromsilber vollständig reinigen und waschen [3]). Bromsilber, welches mittelst der Centrifugalmaschine durch wiederholtes Aufschleudern und Waschen mit heissem Wasser von allen löslichen Substanzen befreit wurde, enthielt nach meiner Analyse nach dem Trocknen bei 140° C. — wobei viel hygroskopisches Wasser entwich — noch organische Substanzen, welche durch Glühen und Überführen des entstandenen Silbers in Bromsilber (mit Brom) quantitativ bestimmt wurden.

Fig. 12.



Centrifugal-Apparat zum Ausschleudern von Bromsilber aus Emulsionen.

---

[1]) Beim Verdunsten der concentrierten ammoniakalischen Bromsilberlösung nach dem Verdünnen mit der fünffachen Menge Wasser.

[2]) Wie die Vorige, nach dem Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser.

[3]) Es vertheilt sich in einer frischen Gelatinelösung augenblicklich zu einer feinen Emulsion von vortrefflichen photographischen Eigenschaften.

100 Gewichtstheile Bromsilber enthielten in einem Falle 0·45 Theile, in einem anderen Falle 0·52 Theile Gelatine.

Daraus geht hervor, dass das Bromsilber während seiner Präcipitation bei Gegenwart von Gelatine diese letztere aufnimmt und so hartnäckig festhält, dass man sie durch Waschen mit heissem Wasser und Auscentrifugieren nicht entfernen kann.

Wird einer Gelatine-Emulsion Eosin oder Cyanin zugesetzt und dieselbe dann gewaschen, so kann man den Farbstoff nicht mehr so vollständig entfernen, dass die Gelbempfindlichkeit im Spectrographen nicht hervortreten würde. Als aber das Bromsilber aus eosinhältiger Bromsilbergelatine auscentrifugiert und gewaschen wurde, ferner das Centrifugieren und Waschen dreimal wiederholt worden war, ging anfangs rothgefärbte Gelatine ab, später aber waren die Waschwässer farblos. Trotzdem blieb das Bromsilber bei Anwendung von grösseren Farbstoffmengen schwach röthlich oder erschien bei Benützung von weniger Eosin kaum kenntlich gefärbt, in allen Fällen aber trat das für Eosin charakteristische Sensibilisierungs-Maximum in der Nähe von *D* auf.

Dies beweist, dass der Farbstoff dem Bromsilberkorn selbst fest anhaftet, sei es dem Bromsilber als solchem oder der vom Bromsilberkorn eingeschlossenen Gelatine[1]).

Diese Thatsache erscheint für die Erklärungsversuche der «optischen Sensibilisierung» von Belang.

Beziehungen zwischen der Absorption der Farbstoffe und deren sensibilisierende Wirkung für Bromsilber.

Für die Beurtheilung des Zusammenhanges der Absorption der Farbstoffe und deren sensibilisierende Wirkung, auf welche schon H. W. Vogel in allgemeinen Umrissen hingewiesen hat, wählte ich gefärbte trockene Gelatinefolien[2]) und verglich die Absorption mit den Spectrum-Photographien auf den ebenso gefärbten Bromsilbergelatineplatten. In allen von mir beobachteten Fällen entsprach die Lage des Absorptionsspectrums der trockenen gefärbten Folie dem Sensibilisierungsmaximum auf gefärbtem Bromsilber, wobei jedoch eine Verschiebung des letzteren nach Roth zu im Vergleich mit dem ersteren auftrat. Diese Verschiebung ist jedoch nicht immer sehr bedeutend; bei Eosinfarben differiert das Maximum der Absorption der Gelatinefolie und jenes der Sensibilisierung auf Bromsilber im Gelbgrün um 16—20 $\mu\mu$[3]).

In Fig. 13 sind die Resultate einiger meiner Versuche abgebildet. Spectrum 1 ist das Facsimile des Spectrumbildes auf Bromsilbergelatine, welche mit bläulichem Eosin gefärbt war, erhalten im directen Sonnenlichte (ähnliche Spectrumbilder auf gelblichem Eosin, sowie Rose bengal sind auf pag. 13 als Curven dargestellt worden). In Bild 2 ist das Absorptionsspectrum einer mit demselben Eosin gefärbten trockenen Gelatinefolie (mit Benützung einer photographischen Aufnahme desselben auf Cyanin-Bromsilberplatten) abgebildet. Das Maximum der sensibilisierenden Wirkung des Eosins auf Bromsilbergelatine liegt weiter gegen Roth zu als das Maximum der Absorption in der gefärbten Gelatine. Dasselbe gilt von Anilinroth, wie die Bilder 3 und 4 in Fig. 13 zeigen, sowie von den anderen Farbstoffen.

Durch die gefärbte Gelatine gehen somit noch viele Strahlen an dem weniger brechbaren Ende des Spectrums durch, welche noch äusserst kräftig auf ebenso gefärbtes Bromsilber wirken. Lässt man

---

[1]) Es würde dann die Gelatine das Anhaften des Farbstoffes am Bromsilber in ähnlicher Weise vermitteln, wie dies alle Proteïnkörper beim Färben der Baumwolle thun.

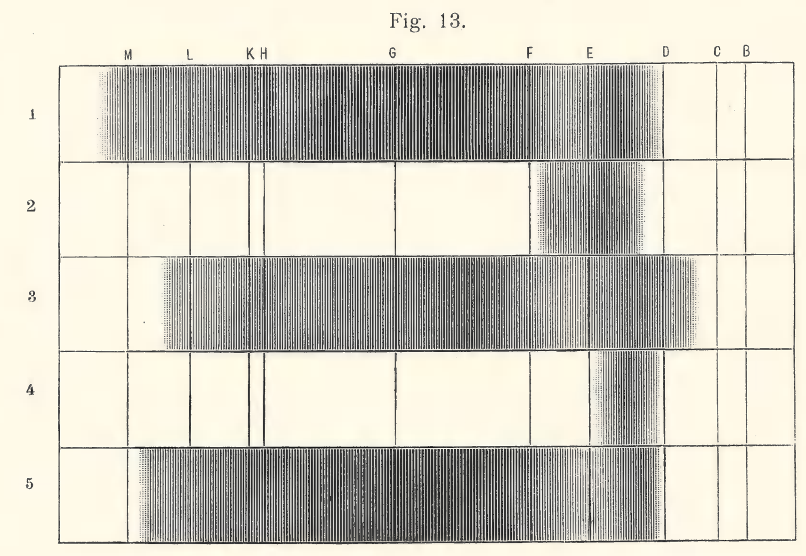
[2]) Farbstofflösungen geben ganz andere Absorptionsspectra als trockene Farbstoffe. Am besten hätten wohl gefärbte Bromsilberplättchen entsprochen; da jedoch solche schwierig herzustellen sind, begnüge ich mich mit gefärbten Gelatinefolien.

[3]) Nach dem Vorschlage Kayser's («Lehrbuch der Spectralanalyse», 1883, pag. 11) bezeichne ich die Wellenlängen in Milliontel-Millimeter = $\mu\mu$.

das Sonnenspectrum durch eine mit Eosin gefärbte trockene Gelatinefolie fallen, so sollte auf Eosin-Bromsilbergelatine kein photographisches Bild im Gelbgrün entstehen, wenn die in ersterer absorbierten Strahlen die Lichtempfindlichkeit der letzteren erregen würden, wie man von anderer Seite annahm. Ich erhielt aber unter diesen Umständen neben dem gewöhnlichen Spectrumbild im Blau auch ein intensives Bild im Gelb bei *D*, welches dem Maximum der optischen Sensibilisierung auf Eosin-Bromsilber entspricht und daneben ein Minimum (eine völlig leere Stelle), welche dem Maximum der Absorption der Eosingelatine entspricht (Curve 5 in Fig. 13).

Dadurch ist bewiesen, dass das Maximum der Sensibilisierung bei gefärbten Bromsilbergelatineplatten mit dem Maximum der Absorption in gefärbter Gelatine nicht identisch ist, sondern dass man die Färbung des Bromsilbers selbst in Betracht ziehen muss. Dass das Bromsilbermolekel thatsächlich gefärbt wird, habe ich experimentell gezeigt (pag. 19); zur Erklärung der grösseren Verschiebung des Maximums der mit Lichtabsorption verbundenen photographischen Sensibilisierung von Bromsilber kann das Kundt'sche Gesetz angeführt werden, nach welchem in den meisten Fällen mit der Zunahme des Brechungsvermögens des Mediums der Absorptionsstreifen des von ihm eingeschlossenen Farbstoffes gegen das rothe Ende hin verschoben wird. Auf einen analogen Fall hat Dr. E. Albert[1]) bei gefärbten Collodionemulsionen aufmerksam gemacht.

Fig. 13.



1. Spectrumbild auf Bromsilbergelatine + Eosin. — 2. Absorptionsspectrum einer mit Eosin gefärbten Gelatinefolie. — 3. Spectrumbild auf Bromsilbergelatine + Anilinroth. — 4. Absorptionsspectrum einer mit Anilinroth gefärbten Gelatinefolie. — 5. Absorptionsspectrum einer mit Eosin gefärbten Gelatinefolie, photographiert auf einer mit Eosin gefärbten Bromsilbergelatine.

Durch diese Beobachtung glaube ich auch das Verhalten von Bromsilbergelatine, welche unter einer Farbstofflösung noch nass exponiert wird, erklären zu können. Die Farbstofflösung wirkt dann wie ein farbiger Schirm. Zum Beispiel ähnelt das Spectrumbild auf einer mit wässeriger Eosinlösung bedeckten Bromsilbergelatineplatte mehr dem Bilde 5 in Fig. 13 als dem Bilde 1 in derselben Figur; der bei *E* liegende Absorptionsstreifen der wässerigen Eosinlösung hält das Licht von dem darunter befindlichen Bromsilber ab und beschränkt die Wirkung auf das weiter gegen *D* zu liegende Maximum der Sensibilisierung, welches letztere für trockenes oder nasses gefärbtes Bromsilber nahezu an derselben Stelle liegt. Färbt man Bromsilbergelatine mit Farbstoffgemischen, so schädigen sich oft dieselben in ihren Wirkungen und nicht selten wird das eine scheinbar unterdrückt. Dieser Fall scheint besonders dann einzutreten, wenn der Absorptionsstreifen der mit einem Componenten gefärbten Gelatine über das Sensibilisierungsmaximum des anderen Componenten fällt.

Beziehungen zwischen der anormalen Dispersion der Farbstoffe und deren sensibilisierende Wirkung für Bromsilber.

Den auf Bromsilber eine sensibilisierende Wirkung äussernden Farbstoffen ist der Mehrzahl nach anormale Dispersion nachgewiesen und Dr. E. Albert stellte die Annahme auf, dass die anormale

---

[1]) Photographische Correspondenz, 1884, pag. 137.

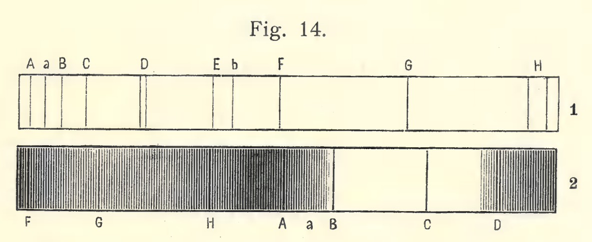
Dispersion im Zusammenhang mit der Sensibilisierung steht: «Bromsilber wird hauptsächlich durch kleinwellige (blaue und violette) Farbstoffe afficiert. Durch die anormale Dispersion werden nun Strahlen von kleiner Wellenlänge an das rothe Ende des Spectrums (neben dem Absorptionsstreifen) gebracht, welche auf Bromsilber stark wirken». So würde sich, sagt Albert, die Verschiebung des Maximums der chemischen Wirkung nach dem rothen Ende des Spectrums in ungezwungener Weise erklären; er sprach jedoch nur die Vermuthung ohne experimentelle weitere Untersuchung aus.

Zu meinen Auseinandersetzungen benütze ich Fig. 14 aus Schellen's Spectralanalyse (1883).

Im normalen Spectrum (1) folgen von links nach rechts der Reihe nach Strahlen von immer kleinerer Wellenlänge. Im anormalen Spectrum einer als Prisma wirkenden concentrierten Anilinrothlösung liegt der Absorptionsstreifen bei E und beiderseits erscheinen die Hälften des normalen Spectrums gegen einander verschoben. Rechts liegen die Strahlen von grösserer Wellenlänge (Roth, Orange, Gelb und Gelbgrün), links vom Absorptionsstreifen aber die Strahlen von kleinerer Wellenlänge (Violett bis Blaugrün). Es haben also im anormalen Spectrum des Fuchsins in der That die Lichtstrahlen C bis $D\,{}^1/_2\,E$ gerade die Wellenlänge, wie im normalen Spectrum die Strahlen G bis H, welche auf Silbersalze am kräftigsten wirken.

Es ist nun schwer einzusehen, wie in einem normal erzeugten reinen Sonnenspectrum ein Farbstoff anormale Dispersion hervorrufen sollte und man stösst bei näherer Betrachtung noch auf andere Widersprüche. Zunächst erscheint es auffallend, dass Farbstoffe ein schmales intensives Band der Sensibilisierung im Gelb etc. geben, während sie oft im normalen blauen und violetten Theil des Sonnenspectrums einen langgestreckten Streifen ohne deutlich begrenztes Maximum zeigen. Mit kurzen Worten, es müsste die Sensibilisationswirkung im Gelb oder Roth ein ähnliches Bild hervorbringen, wie im blauen Theil. Es müssten namentlich an Jod-Bromsilbergelatine oder Jod-Chlorsilbergelatine, welche im blauen Ende des normalen Spectrums zwei Maxima in Wirkung zeigen, auch im gelben Ende durch das anormale Spectrum zwei Maxima im Sensibilisierungsband bemerkbar sein, was ich niemals beobachtete, wenn der Farbstoff nur ein Absorptionsband aufwies.

Fig. 14.



1. Normales Sonnenspectrum. — 2. Anormales Spectrum durch Anilinroth.

Ferner müsste, wenn der Farbstoff ein Band von kleinwelligen Strahlen an einer gewissen Stelle des Spectrums erzeugen würde, das Maximum der Sensibilisierung durch einen Farbstoff bei Bromsilber- und Chlorsilbergelatine verschieden sein, weil Chlorsilber die grösste Zersetzung bei H, Bromsilber bei G bis F erleidet. Demzufolge müsste das Maximum der Sensibilisierung bei Chlorsilber wesentlich weniger weit gegen Roth liegen als bei Bromsilber. Versuche mit Eosin und Cyanin ergaben mir aber negative Resultate. Das Maximum der normalen Spectralwirkung gefärbter Chlor-, Brom-, Jodbrom- und Jodchlorsilbergelatine im blauen Theil des Spectrums schwankt je nach der Natur des Silbersalzes (pag. 17), die Lage des Maximums der Sensibilisierung durch Farbstoffe im rothen Ende aber ist constant [1]).

Die anormale Dispersion reicht also nicht zur Erklärung der sensibilisierenden Wirkung von Farbstoffen auf Bromsilber etc. hin.

Mit der Fluorescenz der Farbstoffe hängt deren sensibilisierende Wirkung auf Bromsilber nach den Angaben anderer Forscher nicht zusammen und ich kann dies auf Grund meiner Versuche bestätigen. Es sind nämlich Farbstoffe, welche roth fluorescieren (Naphtalinroth), ebenso Sensibilisatoren,

---

[1]) Ich sehe hiebei von kleinen unregelmässigen Schwankungen ab, welche ich dem Einfluss der Atmosphäre auf die Qualität des Lichtes zuschreibe.

wie solche, welche gelb (gewisse Eosinfarben) oder grün fluorescieren (Fluoresceïn); dagegen wirken manche nicht fluorescierende Farbstoffe (Cyanin, Anilinroth) sensibilisierend; kurz es findet keine Regelmässigkeit in dieser Richtung statt.

Beziehungen zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Substanzen zu ihrer Lichtempfindlichkeit.

Nicht alle Farbstoffe bewirken eine relative Steigerung der Lichtempfindlichkeit der Silberhaloïdsalze gegen die weniger brechbaren Strahlen im gleichen Grade, viele sogar überhaupt nicht.

Ich habe über 140 Farbstoffe auf Bromsilbergelatine in zwei bis drei verschiedenen Concentrationen, sowie mindestens drei verschieden langen (um das 100—300fache variablen) Belichtungszeiten versucht und konnte nur bei einem Bruchtheil sensibilisierende Eigenschaften auffinden. Wenn auch die Zahl der von mir entdeckten Sensibilisatoren eine namhafte ist, so wirken sie doch nur zum kleineren Theile intensiv.

In sehr engen Grenzen treten wohl mit ähnlicher chemischer Constitution auch homologe Absorptionsspectra und sensibilisierende Wirkungen auf, zum Beispiel beim Jod-, Chlor-, Sulfat- und Nitrat-Cyanin, bei verschiedenen Salzen des Rosanilins etc. Doch will dies nicht viel sagen. Den Derivaten des Fluoresceïns scheint die besagte Eigenschaft allgemeiner zuzukommen, zum Beispiel ist Fluoresceïn und Benzylfluoresceïn (Chrysolin) ein Sensibilisator für Grün, die bromierten, chlorierten und jodierten Fluoresceïne (Eosine) für Gelbgrün bis Gelb, dagegen ist diese Regelmässigkeit durch die verschwindend kleine Wirkung des Nitroderivates gestört.

Da das Fluoresceïn ein Phtalsäurederivat ist, nämlich Resorcinphtaleïn, so versuchte ich Phenolphtaleïn (mit Alkalien roth) und Orcinphtaleïn (roth) sowie die Bromierungs- und Nitrierungsproducte des letzteren, jedoch ohne bemerkenswerten Erfolg.

Rosanilinsalze sensibilisieren für Gelb und Orange; Rosanilinsulfosäure (roth) nicht, wogegen die Sulfosäuren des Bittermandelölgrün (d. i. Säuregrün) und das Bittermandelölgrün selbst sensibilisieren. Trimethylrosanilin, sowie Triaethylrosanilinsalze (Hofmann's Violett etc.) sensibilisieren für Orange bis Roth, Phenylrosanilin- und deren sulfosaure Salze (Anilinblau) aber nicht bemerkenswert.

Regelmässige Beziehungen zwischen chemischer Constitution und sensibilisierender Wirkung der Farbstoffe konnte ich nicht auffinden.

Besser gelang dies mit der Lage des Maximums der Absorption des farbigen Lichtes des Farbstoffes und jener seiner sensibilisierenden Wirkung auf Bromsilbergelatine. Aus der ersteren kann man auf die letztere schliessen und man wird im Vorhinein bestimmen können, ob der Farbstoff das Bromsilber im Grün, Gelb oder Roth sensibilisiert. Man wird das Absorptionsspectrum gefärbter Gelatinefolien betrachten und die oben erwähnte Verschiebung des Sensibilisierungsstreifens nach Roth berücksichtigen. Dies gilt für alle Farbstoffe, welche Sensibilisatoren für Bromsilbergelatine sind.

So drängt sich nun weiter die Frage auf: Welche Farbstoffe sind Sensibilisatoren? Ich weiss kein anderes sicheres Mittel, als sich durch das photographische Experiment darüber Aufschluss zu verschaffen. Nach den mir bis jetzt vorliegenden Beobachtungen müssen die auf Silberhaloïdsalze sensibilisierend wirkenden Farbstoffe folgenden Anforderungen entsprechen:

1. Sie müssen das Bromsilberkorn färben. Die Farbstoffe, welche kräftig sensibilisieren, sind auch alle sogenannte «substantive Farbstoffe».

2. Sie müssen im trockenen Zustande — auf gefärbter Gelatine oder wohl richtiger auf gefärbtem Bromsilber — auch in bedeutender Verdünnung ein intensives Band im Absorptionsspectrum zeigen, wenn sie eine intensive Schwärzung des Bromsilbers bewirken sollen. Ein schmales Band der Absorption gibt auch ein eben solches bei der Sensibilisierung.

Ich habe oben erwähnt, dass weder Fluorescenzerscheinungen noch anormale Dispersion der Farbstoffe ihre sensibilisierende Wirkung auf Bromsilber für die weniger brechbaren Strahlen genügend erklären.

Die Annahme, dass an Stelle des Absorptionsstreifens die Moleküle des Farbstoffes in energische Schwingung versetzt werden und damit auch das benachbarte Bromsilber, ist unhaltbar, wie Dr. E. Albert zeigte. Abgesehen von der anormalen Dispersion schwingen die Farbstoffmoleküle an der Stelle der Absorption nicht, sondern es werden Schwingungen vernichtet und dafür Wärme oder chemische Zersetzung des Farbstoffes erzeugt.

Man könnte nun eine chemische Zersetzung des Farbstoffes annehmen, dessen Zersetzungsproducte erst secundär auf das Bromsilber reducierend wirken[1]). Diese Ansicht wurde aber schon von Prof. H. W. Vogel als nicht allgemein giltig erkannt[2]).

Es steigert sich nach meiner Ansicht vielmehr die Wirkung des Bromsilbers und des Farbstoffes gegenseitig und zwar unabhängig von der Lichtempfindlichkeit des Farbstoffes für sich.

Das Bromsilber verbindet sich mit dem Farbstoff durch Molekular-Attraction[3]) und wird gefärbt. Der beigemengte Farbstoff würde für sich allein an der Stelle des Absorptionsstreifens Licht stark absorbieren und zum grössten Theil in Wärme, aber nur zum kleineren Theil (weil die meisten sensibilisierenden Farben ziemlich lichtecht sind) in chemische Arbeit (Oxydation) umgewandelt werden. Den Lichtverlust im ersteren Falle schlage ich vor «photothermische Extinction», jenen im letzteren Falle «photochemische Extinction» zu nennen[4]). Bromsilber etc., innig gemischt oder verbunden mit einem geeigneten Farbstoff, bewirkt, dass ein grosser Theil des nunmehr vom Farbstoff absorbierten Lichtes in chemische Arbeit umgesetzt wird, wobei das Bromsilber mit in den Process gezogen wird. Die Neigung des Farbstoffes, sich im Lichte zu oxydieren[5]), wird durch die Eigenschaft des Bromsilbers, im Lichte das desoxydierende Brom abzugeben, unterstützt.

Kommt bei färbigen Substanzen mit starker elektiver Absorption zu der Umsetzung des Lichtes in Wärme noch ein photochemischer Process, so treten auch bei letzterem die Lichtstrahlen von jener Wellenlänge in Action, welche erstere verursachen. Die Lage des Absorptionsstreifens des Farbstoffes bleibt unverändert, da gleichartige Lichtstrahlen bald mehr in Wärme, bald mehr in chemische Arbeit umgewandelt werden; in quantitativer Beziehung muss sich dann die Absorption ändern, indem zur «photothermischen Extinction» die «photochemische» hinzukommt, wie dies Bunsen bei dem Gemische von Chlor und Wasserstoff (chemische und optische Extinction) und Marchand bei Eisenchlorid und Oxalsäure zeigten. In allen diesen Fällen richtet sich das Maximum der photochemischen Zersetzung im Spectrum hauptsächlich nach der Lage des Absorptionsstreifens des farbigen Bestandtheiles.

Nach den angeführten Thatsachen glaube ich berechtigt zu sein, Nachstehendes als ein Gesetz für photochemische Zersetzungen zu formulieren:

Die photochemische Extinction eines Gemisches wird in vielen Fällen durch die photothermische Extinction eines Bestandtheiles bestimmt.

---

[1]) Diese Ansicht sprach Abney, gestützt auf seine Experimente mit Cyanin, aus. Cyanin zersetzt sich für sich allein im Gelb. Überzieht man eine Glasplatte mit Rohcollodion, welches mit Cyanin gefärbt ist und exponiert dem Spectrum, überzieht mit Bromsilbercollodion und entwickelt ohne nochmals zu belichten, so kommt ein Bild an den von dem gelben Licht getroffenen Stellen zum Vorschein, dort wo das Cyanblau den Absorptionsstreifen zeigt. Directer Farbenzusatz und nachheriges Exponieren gab dasselbe Resultat (vergl. mein «Ausführliches Handbuch der Photographie», 1883, 6. Heft, Bd. II, pag. 17).

[2]) Photographische Mittheilungen, Bd. XV, pag. 91.

[3]) Nimmt man an, das Färben von Fasern (Wolle etc.) geschieht durch chemische Verbindung mit dem Farbstoff, so kann auch hier dasselbe vorausgesetzt werden; im entgegengesetzten Falle: Molekular-Attraction.

[4]) Hiezu kommt noch in consequenter Weise die «photo-elektrische Extinction» bei gewissen durch das Licht bewirkten elektrischen Processen. Obige Bezeichnung erscheint mir allgemeiner anwendbar und präciser als die Bunsen'sche Theilung in «optische» und «chemische Extinction».

[5]) Beziehungsweise sich zu bromieren.

Wird das Gemisch (oder die Verbindung) eines farbigen Körpers von starkem elektiven Absorptionsvermögen mit einem anderen im Lichte zersetzt, so treten bei der photochemischen Zersetzung hauptsächlich Lichtstrahlen von jener Wellenlänge in Wirkung, welche von ersterem mit photothermischer Extinction absorbiert werden; dadurch wird ein Maximum der photochemischen Zersetzung im Spectrum durch den farbigen Körper bestimmt. Besitzt der Körper von geringerem elektiven Absorptionsvermögen für sich selbst eine namhafte Lichtempfindlichkeit, so kommt diese Zersetzung im Lichte mehr oder weniger charakteristisch neben der durch den stark absorbierenden Farbstoff bedingten zum Vorschein.

Durch Zusatz von Farbstoffen zu gewissen Silbersalzen (besonders Brom- und Chlorsilber) kann deren Empfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen, entsprechend der Vogel'schen Beobachtung, gesteigert werden, so dass das Gemisch für diese Strahlen lichtempfindlicher ist, als jede der einzelnen Componenten, wobei sich das Maximum der Farbstoffwirkung nach dem oben erwähnten Gesetze richtet.

Anwendung der gefärbten Bromsilbergelatineplatten und orthochromatischen Platten.

Bromsilbergelatineplatten, welche durch den Zusatz der oben erwähnten Farbstoffe für irgend einen Theil des Spectrums sensibilisiert sind, können mannigfache Anwendung finden; nämlich zum Studium der Spectralerscheinungen selbst, welche bis jetzt nur vom ultravioletten bis zum grünen Theil auf Bromsilbergelatine photographiert werden konnten, nunmehr aber mit Leichtigkeit bis über *C* im Roth (zum Beispiel mit Cyanin oder Jodgrün), wobei mit unvergleichlich grösserer Sicherheit gearbeitet werden kann, als mit sogenannten «rothempfindlichen Collodion-Emulsionen».

Ferner sind Gemälde, Teppiche, Stickereien mit dem richtigen Helligkeitswert von Blau und Violett einerseits, Gelb und Roth anderseits zu reproducieren, ohne dass die ersteren hell, die letzteren dunkel erscheinen, was der grösste Fehler der gewöhnlichen photographischen Präparate ist. Solches erzielte ich mit Bromsilbergelatineplatten, welche mit Eosin, Cyanin, Rose bengal, Anilinviolettsorten (s. pag. 13 und 15), Naphtalinroth gefärbt waren, wobei allerdings ein gelbes Glas vor das Objectiv zum Abschwächen der blauen Strahlen angebracht wurde.

Solche orthochromatische Photographien habe ich schon Ende August 1884 dargestellt, ohne von der noch jezt unbekannten Darstellungsweise von Prof. Vogel's Azalinplatten Kenntnis zu haben; eine ganze Collection von sehr schwierig zu reproducierenden Aquarellen, Stickereien, namentlich aber von alten vergilbten Ölgemälden, welche bis jetzt dem Photographen fast unüberwindliche Schwierigkeiten boten, legte ich beim Stiftungsfeste des Vereines zur Pflege der Photographie in Frankfurt a. M. am 11. September 1884 vor. Die erste Anwendung zum Studium der Absorptionsspectra ist in der vorliegenden Abhandlung beschrieben worden.

Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum.

Von

J. M. Eder.

(I. Theil, vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 3. December 1885.)

In der vorhergehenden Abhandlung[1]) beschrieb ich meine Untersuchungen über die Wirkungen des Sonnenspectrums auf Bromsilber, Chlorsilber und Jodsilber und zwar sowohl bei Gegenwart von Farbstoffen, als in ungefärbtem Zustande.

Ich machte eine grosse Anzahl von neuen photographischen Sensibilisatoren für Bromsilber namhaft und bestimmte die Lage des Maximums der durch den Farbstoff bewirkten Empfindlichkeitssteigerung im weniger brechbaren Theile des Sonnenspectrums.

Diese Untersuchungen wurden von mir fortgesetzt und auch die Wirkung solcher Farbstoffe auf Bromsilbergelatine ins Auge gefasst, welche kein deutlich charakterisiertes Maximum der photographischen Sensibilisierung hervorbrachten.

Inzwischen war die Publication von Messerschmitt erschienen, welche die bis jetzt gewonnenen Anschauungen über die sensibilisierende Wirkung der Farbstoffe auf Bromsilber in Frage stellten. Bei der Wichtigkeit der gefärbten («orthochromatisch wirkenden») Bromsilberplatten für die Theorie der photographischen Lichtwirkung, sowie für die praktische Anwendung zur Photographie von Spectralerscheinungen und von Gemälden, dehnte ich meine Arbeiten auch auf diese strittigen Punkte aus.

Zu meinen Versuchen dienten Bromsilbergelatineplatten (mittelst des «ammoniakalischen Processes» hergestellt[2]), welche in der Regel in der Farbstofflösung gebadet wurden. Die Concentration der letzteren betrug meistens $^1/_{20000}$—$^1/_{40000}$; in einzelnen Fällen musste jedoch die Concentration 10—100 mal stärker genommen werden. Die Spaltöffnung des Spectrographen[3]) war gewöhnlich 0·04 *mm*; die Belichtungszeit im direct einfallenden Sonnenlichte schwankte von 3 Secunden bis 20 Minuten. Hat man hinlänglich Geduld, die Concentration des Farbstoffes und die Belichtungszeit den einzelnen Farbstoffen

---

[1]) Vergl. pag. 1 dieser Abhandlungen.

[2]) Aus Bromammonium, Gelatine und ammoniakalischer Silbernitratlösung (s. pag. 9 dieser Abhandlungen).

[3]) Ich benützte den Steinheil'schen grossen Spectrographen, welchen ich auf pag. 5 dieser Abhandlungen beschrieb.

anzupassen, so findet man, dass viele Farbstoffe auf Bromsilbergelatine photographische (sogenannte «optische») Sensibilisatoren sind, welche man bei oberflächlichen Proben als unwirksam erklären würde.

Ich kann gegenwärtig auf Grund meiner sehr zahlreichen Versuche erklären, dass es eine sehr allgemeine Eigenschaft der Farbstoffe ist, auf Bromsilber (und Chlorsilber) sensibilisierend zu wirken, d. h. die Empfindlichkeit für gewisse Farben des Sonnenspectrums zu erhöhen, gegen welche ungefärbtes Bromsilber nicht oder nur wenig empfindlich ist.

Rothe und orangegelbe Farbstoffe, welche sich von Azo-Naphtol oder verwandten Verbindungen herleiten (Oxy-Azofarbstoffe).

Hieher gehören viele Farbstoffe, welche als «Ponceau-Arten» in den Handel kommen[1]). Die Farbstoffe dieser Gruppe lassen sowohl in der Lösung, als im trockenen Zustande jenes intensive Absorptionsband im Grün (beziehungsweise Gelb) vermissen, welches die «Eosinfarben» so sehr charakterisiert. Das Absorptionsspectrum jener Farben ist zumeist ein einseitiges (vom Violett bis Grün) oder es zeigen sich sehr breite Absorptionsstreifen im Grün und Blau, welche gegen Violett allmählich schwächer werden.

Färbt man Bromsilber mit diesen Farben, so wird bei den meisten die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für Spectralgrün und Gelb gesteigert, ohne dass sich diese Wirkung zu einem deutlich begrenzten Maximum erheben würde, was dem breiten Absorptionsbande entspricht.

Echtroth (Sulfosäure des Naphtalin-Azo-β-Naphtol). Wird eine Bromsilbergelatineplatte durch einige Minuten in einer wässerigen Lösung dieses Farbstoffes gebadet (Concentration 1:1000—10000), so steigt die Empfindlichkeit des Bromsilbers bis über die Fraunhofer'sche Linie D des Sonnenspectrums gegen Orange. Man bemerkt an einer mit solchen Platten erhaltenen Photographie des Sonnenspectrums: 1. das immer auf Bromsilbergelatine normal entstehende Spectrumbild von Ultraviolett bis gegen die Fraunhofer'sche Linie E[2]) und 2. daran anschliessend eine schwache Wirkung im Grün und Gelb, welche zwischen E und D ein undeutliches Maximum erreicht (s. Curve 1 in Fig. 15). Bei längerer Belichtung kommt die Wirkung des grünen und gelben Lichtes deutlicher zur Geltung, wie die punktierte Curve 1 andeutet.

Xylidin-Ponceau[3]), zu dessen Darstellung ausser Naphtol noch Xylidinderivate verwendet werden, sensibilisiert Bromsilbergelatine für die weniger brechbaren Strahlen in ähnlicher Weise, wie das Vorige. Ist die Farbstoffquantität beträchtlich, so zeigt sich ein kleines Maximum wie in Curve 1. Bei geringen Farbstoffmengen ist nur eine schwache, gleichmässige Sensibilisierung von E bis über D bemerklich, wie die ausgezogene Curve 2 darstellt.

Anisolroth (Anisol-Azo-β-Naphtolsulfosäure) verhält sich ähnlich; die photographische Wirkung des Sonnenspectrums erstreckt sich bis über D ins Orange.

Dasselbe gilt von Ponceau $3R$ (Sulfosäure des Benzol-azo-benzol-azo-β-Naphtol)

ferner vom Neuroth (von Kalle in Bieberich, Combination von Amidoazobenzolsulfosäure mit Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure[4]), von

---

[1]) Vergl. Fehling's «Neues Handwörterbuch d. Chemie», Bd. IV, pag. 625 und pag. 641. Benedikt: «Die künstlichen Farbstoffe», 1883, pag. 204.

[2]) Das normale photographische Bild des Sonnenspectrums auf gewöhnlicher (nicht gefärbter) Bromsilbergelatine habe ich auf pag. 8 dieser Abhandlungen abgebildet. Es erscheint immer auch auf gefärbten Bromsilberplatten; nur kommt im letzteren Falle eine weitere für jeden Farbstoff eigenthümliche Steigerung der photographischen Empfindlichkeit hinzu, welche der Farbstoffwirkung zuzuschreiben ist.

[3]) Aus schwerlöslicher β-Naphtolsulfosäure mit Xylidin; Natriumsalz.

[4]) Den Farbstoff, sowie die Mittheilung über dessen Darstellung verdanke ich Herrn Dr. Hoffmann (Fabrik von Kalle in Bieberich).

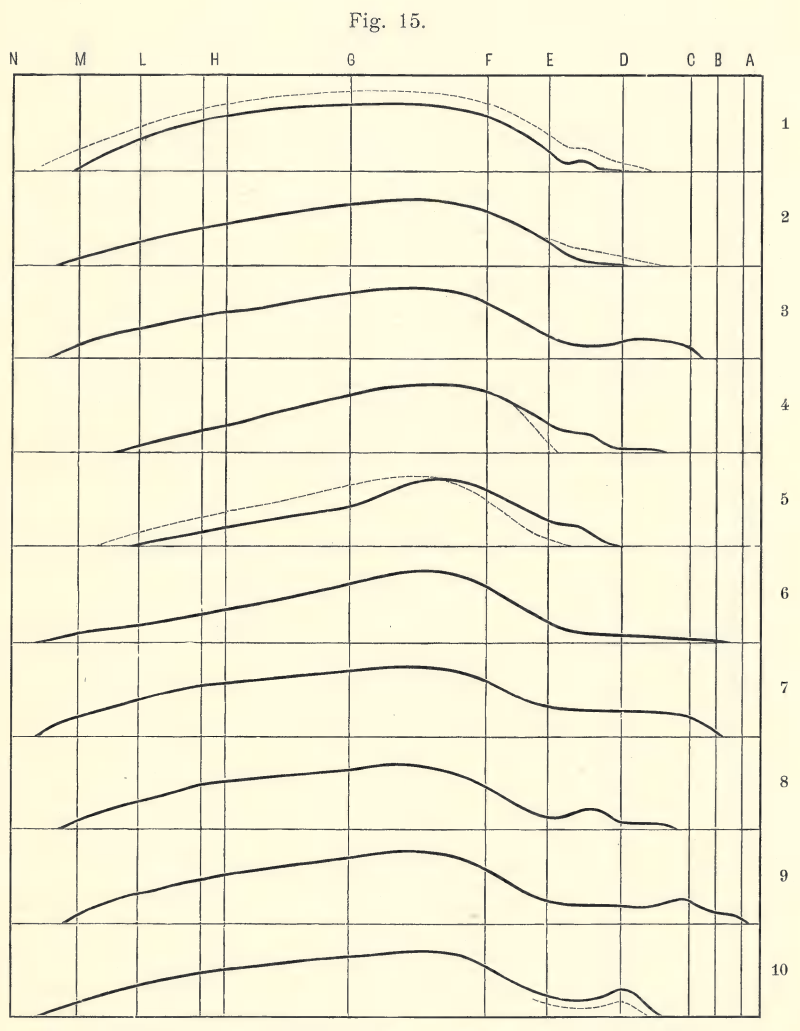
Croceïn 3 *Bx* (aus leichtlöslicher Naphtolsulfosäure mit Naphtilamin[1])

Säure-Orange (aus Diazobenzolsulfosäure und β-Naphtol[2]) und

Croceïn-Orange (aus schwerlöslicher β-Naphtolsulfosäure und Diazobenzol[3]).

Die Tropaeoline zeigen im Allgemeinen keine ausgesprochene sensibilisierende Wirkung auf Bromsilber. Eine sehr stark tingierende Sorte, das Dimethyl-Orange, steigert allerdings ein wenig die Empfindlichkeit für Gelb und Grün. Dagegen wirken «nitrierte Tropaeoline» auffallend günstig. Solche nitrierte Tropaeoline sind Helianthin und Jasmin (Geigy), welche in Weingeist löslich sind. Kleine Mengen lösen sich in Wasser auf. Beide sind gelb und nehmen mit Ammoniak eine dunklere Nuance an. Die Wirkung von Helianthin zeigt Curve 8 (Fig. 15). Es steigert die Empfindlichkeit von Bromsilbergelatine bis über *D*. Die Farbstoffwirkung schliesst sich an das normale Spectrumbild auf Bromsilber eng an und wächst zwischen *D* und *E* zu einem ziemlich breiten (nicht immer deutlich auftretenden) Maximum an. Bemerkenswert ist es, dass das Absorptionsspectrum einer mit Helianthin gefärbten Gelatinefolie ein analoges Absorptionsband nicht aufweist, sondern einseitig das blaue Ende bis gegen Grün absorbiert. Ammoniakzusatz steigert die sensibilisierende Wirkung des Helianthin. Ähnlich verhält sich Jasmin, welches insbesondere für Grün sensibilisiert; jedoch erstreckt sich die sensibilisierende Wirkung bei längerer Belichtung bis über *D*, ohne dass ich ein Maximum beobachtete.

Fig. 15.



1. Spectrumbild auf Bromsilbergelatine gefärbt mit Ponceau-Arten. — 2. Dasselbe. — 3. Gefärbt mit Violett aus Paraoxybenzaldehyd mit Dimethylanilin. — 4. Mit salzsaurem Diazoamidobenzol. — 5. Chrysanilin. — 6. Poirrier's Blau. — 7. Neutralviolett. — 8. Helianthin. — 9. Naphtolblau oder Neutralblau. — 10. Violett aus Säurefuchsin mit Benzylchlorid.

Ein anderer Orange-Farbstoff: «Toluidin, diazotiert mit α-Naphtylamin» (von Herrn Dr. Johann Walter), verhält sich ähnlich den Ponceau-Arten; Ammoniak wirkt günstig. Das kleine Maximum zwischen *E* und *D* liegt aber näher zu *D* als bei Curve 1; eine schwache, gleichmässige Wirkung verläuft von da ins Roth bis über *C*.

Auch Croceïn-Scharlach (Combination von Amidoazobenzolsulfosäuren mit β-Naphtol-α-Sulfosäure) und andere «Croceïne» zeigen ein analoges Verhalten. Alle die orangegelben bis rothen Azofarbstoffe steigern die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für grüne und gelbe Strahlen um das Stück

[1]) Erhalten durch Herrn Dr. Walter.

[2]) Wie Voriges.

[3]) Wie Voriges.

von E bis D und darüber hinaus, wobei diese Wirkung sich an die dem Bromsilber an und für sich eigenthümliche Lichtempfindlichkeit von Ultraviolett bis E unmittelbar anschliesst, ohne dass zwischen beiden eine Stelle mit mangelnder Lichtempfindlichkeit auftreten würde[1]).

Rothviolette Farbstoffe aus Anilinroth.

Aus Säurefuchsin (Fuchsin *S*), das ist Rosanilinsulfosäure, erhält man durch Einwirkung von Benzylchlorid einen violettrothen Farbstoff, welcher das Absorptionsband im Spectrum weiter gegen Orange zeigt als Anilinroth[2]). Dasselbe gilt von dem Farbstoff aus Säurefuchsin mit Bromaethyl. Beide Farbstoffe, welche ich von Herrn Dr. Walter erhielt, tingieren nicht sehr stark und wurden daher in Lösungen von ungefähr $^1/_{4000}$—$^1/_{10000}$ angewendet. Die photographische Wirkung des Violett aus Säurefuchsin mit Benzylchlorid auf Bromsilbergelatineplatten ist in Curve 10 abgebildet. Diese Farbe steigert namhaft (besonders mit etwas Ammoniak) die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Grün, Gelb bis ins Orange; bei D (etwas weiter gegen Orange) liegt ein mässiges Maximum der Sensibilisierung und eine schwächere continuierliche Wirkung verbindet dieses mit dem normalen Spectrumbild auf Bromsilber. Die punktierte Curve stellt die Wirkung bei kürzerer Belichtung dar. Ebenso wie dieser Farbstoff sensibilisiert der violette Farbstoff aus Säurefuchsin mit Bromaethyl, welcher gleichfalls violettroth ist und der Bromsilbergelatine eine gute Lichtempfindlichkeit für Gelb und Orange gibt. Beide Farbstoffe bewirken nach längerer Belichtung eine Empfindlichkeitssteigerung des Bromsilbers bis über C.

Carmin.

Carmin in ammoniakalischer Lösung wirkt auf Bromsilbergelatine nicht so auffallend sensibilisierend, als auf Bromsilbercollodion. Bei Anwendung concentrierter Farbstofflösungen beobachtete ich aber nach einigen vergeblichen Versuchen eine Steigerung der Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine für Grün. Es liegt also auch hier kein wesentlich unterscheidendes Verhalten von Bromsilbergelatine und -Collodion gegen diesen Farbstoff vor.

Brasilin.

Das Brasilin[3]) gibt in schwach ammoniakalischer, wässeriger Lösung eine tiefrothe Färbung, welche stark das Grün des Spectrums absorbiert. Bei Anwendung stark gefärbter Bäder steigt die Empfindlichkeit der damit gefärbten Bromsilbergelatineplatten für Grün und Gelb. Die Sensibilisierung erstreckt sich schwach und ziemlich gleichmässig von E (anschliessend an das Spectrumbild auf Bromsilber) bis $D\,^1/_2\,C$ (ähnlich wie Curve 2). Bei starker Färbung erscheint ein schwaches Maximum der Sensibilisierung in der Nähe von D.

Aloëpurpur,

dargestellt durch Erhitzen von Aloë mit Salpetersäure, löst sich in ammoniakalischem Wasser mit Purpurfarbe auf. Es sensibilisiert Bromsilbergelatine gleichmässig aber schwach für Grün und Grüngelb bis gegen D (ungefähr in der Weise, wie Curve 2 andeutet). Dieser Farbstoff wirkt nur in grösserer Concentration. Das Auftreten von einem deutlichen Sensibilisierungsmaximum konnte ich nicht bemerken.

---

[1]) Der letztgenannte Fall kann bei gewissen Eosinfarben und Naphtalinroth beobachtet werden, worauf ich schon früher aufmerksam machte.

[2]) Vergl. pag. 15 dieser Abhandlungen. — Es ist zu bemerken, dass auch eine wässerige, mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von Rosanilin für Gelbgrün bis Orange sensibilisiert.

[3]) Ich bezog krystallisiertes Brasilin von Dr. Schuchardt in Görlitz; es ist dies der Farbstoff des Brasilien- oder Sapanholzes.

Verschiedene violette und blaue Farbstoffe.

Violett aus Toluylendiamin, von Herrn Dr. Walter nach der «Lauth'schen Reaction» dargestellt[1]), ist ein bemerkenswerter Sensibilisator für Orange, während das gewöhnliche Violett Lauth[2]) in meinen Händen keine günstigen Resultate gab. Die sensibilisierende Wirkung des ersteren reicht bis *C* und ist ziemlich ähnlich jener des Methylviolett, von welchem ich die Curve der Wirkung in meiner früheren Abhandlung (pag. 13) angab.

Victoriablau[3]), welches ein starkes Absorptionsspectrum zeigt und am Lichte rasch ausbleicht, gab mir keine günstigen Resultate. Auch Aethylenblau und Phenylenblau, von welchem ich gleichfalls wegen der starken Absorption gute Erfolge erwartete, zeigte keine gute Wirkung als photographischer Sensibilisator für Bromsilber.

Farbstoff aus Paraoxybenzaldehyd.

Ein Farbstoff (von Herrn Dr. Walter hergestellt) aus Paraoxybenzaldehyd und Dimethylanilin löst sich in Alkohol mit grüner Farbe und fluoresciert stark roth. Die schwach essigsaure Lösung macht das Bromsilber in geringem Grade rothempfindlich.

Die geringste Spur Alkali färbt die Lösung tief violett und sie gibt dann ein starkes Absorptionsband im Gelb. Fügt man die alkoholische Lösung des Farbstoffes in schwach ammoniakalisches Wasser ($^1/_2$—$2^0/_0$ Salmiakgeist) und badet darin Bromsilberplatten, so steigt die Empfindlichkeit namhaft für Grün, Gelb und Orange. Die sensibilisierende Wirkung schliesst sich bei *E* eng an die gewöhnliche photographische Wirkung auf Bromsilber an und verläuft gleichmässig bis *C* und unter günstigen Umständen prägt sich ein breites Sensibilisierungsmaximum zwischen *C* und *D* im Sonnenspectrum erkennbar aus (s. Curve 3).

Der Farbstoff wirkt recht günstig und darf aber in nicht zu geringen Concentrationen angewendet werden.

Grüner Farbstoff aus Toluylaldehyd.

Ein von Herrn Dr. J. Walter hergestellter Farbstoff aus Toluylaldehyd in Dimethylanilin steigert die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine gegen die weniger brechbaren Strahlen des Spectrums. Bei reichlicher Belichtung erstreckt sich die Wirkung schwach und gleichmässig von *E* angefangen bis über *B* und zeigt uns im Orange ein geringes Maximum ($C\,^1/_4 D$), nicht unähnlich wie Methylgrün (s. meine frühere Abhandlung, pag. 13).

Ammoniakzusatz verändert die grüne Farbe der Lösung nicht; die sensibilisierende Wirkung auf Bromsilber tritt dann aber deutlicher hervor.

Neutralviolett.

Das in der Farbenfabrik von Gans in Frankfurt dargestellte Neutralviolett zeigt in gefärbten Gelatinefolien eine einseitige Absorption des Spectrums von Violett angefangen durch das ganze Blau, Grün und Gelb und den Anfang des Orange. Die Absorption reicht (bei starker Färbung) bis 582 oder 590 $\mu\mu$ Wellenlänge.

---

[1]) Über die Lauth'sche Reaction, s. «Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie» für 1876, pag. 1185 und für 1883, pag. 1799.

[2]) Aus *p*-Phenylendiamin dargestellt.

[3]) Aus Tetramethyldiamidobenzophenon und α-Phenylnaphtylamin (Dr. Walter).

Eine damit gefärbte Bromsilbergelatineplatte erfährt eine Steigerung der Empfindlichkeit für Grün, Gelb, Orange und Roth. Das photographische Bild des Sonnenspectrums erstreckt sich bei sehr reichlicher Belichtung von Ultraviolett bis über B im Roth; von der Fraunhofer'schen Linie E wird die Wirkung wohl auffallend geringer, aber von da ab verläuft sie noch immer kräftig und gleichmässig bis B (siehe Curve 7). Dieser Farbstoff kann deshalb bei der Photographie des Spectrums nützlich sein, gibt aber nur bei reichlicher Belichtung eine genügend kräftige Zeichnung der Linien in Gelb und Orange. Ich empfehle ihn als wässeriges Bad für Bromsilbergelatine zu verwenden.

Krystallviolett[1])

wirkt ähnlich wie Methylviolett 6 B. Es steigert die Empfindlichkeit von Bromsilbergelatine für Orange mit einem Maximum bei $C\,{}^1/_3\,D$ (vergl. meine frühere Abhandlung, pag. 13).

Poirrier's Blau.

Dieser Farbstoff, welcher auch als Indicator zum Titrieren mit Säuren empfohlen wurde[2]), löst sich in Alkohol mit schön blauer Farbe auf; eine Spur Salzsäure macht die Farbe intensiver. Diese Lösung, mit viel Wasser vermischt, dient als Bad für Bromsilberplatten. Diese werden dadurch in nicht bedeutendem Grade empfindlicher für sämmtliche weniger brechbaren Strahlen. Bei meinen Versuchen trat jedoch nirgends ein Sensibilisierungsmaximum auf, sondern die Wirkung erstreckte sich ziemlich schwach und gleichmässig bis ins Roth (gegen B). Diese Wirkung stellt Curve 6 in Fig. 15 dar.

Salzsaurer Diazoamidobenzol.

Von diesem Farbstoff erwähnt Herr Messerschmitt, dass er eine gleichmässige Absorption besitze, welche sich über grössere Theile des Spectrums vom violetten Ende an erstrecke. Trotzdem er kein Absorptionsmaximum zeige, erscheine dennoch ein Sensibilisierungsmaximum im Gelb (zwischen D und b).

Ich versuchte gleichfalls diesen Körper (bezogen von Dr. Schuchardt) und färbte mit einer schwach ammoniakalischen Lösung meine Bromsilbergelatineplatten. Die photographische Aufnahme des Sonnenspectrums zeigte, dass die Lichtempfindlichkeit namhaft für Grün und Gelb gestiegen war. Die Wirkung war bis ins Grün ($E\,{}^2/_3\,D$) sehr intensiv und erstreckte sich bei längerer Belichtung intensiv bis über D gegen C ins Orange (s. Curve 4, Fig. 15; die punktierte Linie stellt das Spectrumbild auf nicht gefärbter Bromsilbergelatine dar). Das Auftreten eines Sensibilisierungsmaximums konnte ich nicht bemerken.

Ich will jedoch Herrn Messerschmitt's Angaben nicht anzweifeln, da ja die chemischen Präparate verschieden sein können und weil ich selbst einen ähnlichen Fall am Helianthin beobachtete, wo der Farbstoff eine gleichmässige Absorption (ohne Absorptionsmaximum), aber dennoch ein schwaches Sensibilisierungsmaximum zeigt.

Chlorophyll,

welches bei Bromsilbercollodion ein guter Sensibilisator für Roth ist (nach Becquerel, Cros, Vogel, Ives), wirkt bei Bromsilbergelatine sehr unsicher; die alkoholische Lösung dringt nämlich in die

[1]) Aus Chlorkohlenoxyd (Geigy).

[2]) Chemisches Centralblatt, 1885, pag. 758.

Gelatine ein und wirkt fast nicht. Trotzdem fand ich es auch in letzterem Falle wirksam. Durch fortgesetzte Versuche bin ich zu einer Färbungsmethode gelangt, welche Chlorophyll mit ziemlicher Sicherheit auf Bromsilbergelatine anzuwenden erlaubt.

Man extrahiere nämlich Epheublätter mit warmem Alkohol. Eine auf diese oder eine andere Weise hergestellte möglichst concentrierte alkoholische Chlorophyll-Lösung giesst man in schwach ammoniakalisches Wasser. Schon nach Zusatz von 10—20% der alkoholischen Lösung soll das Wasser stark grün gefärbt sein. Das Alkali erhält das Chlorophyll in Wasser gelöst. Diese Lösung absorbiert zwar das rothe Licht weniger stark als die ursprüngliche alkoholische Chlorophyll-Lösung, eignet sich aber besser zum Baden von Gelatineplatten. War die Chlorophyll-Lösung genügend concentriert, so bemerkt man eine deutliche Steigerung der Empfindlichkeit für Grün, Gelb, Orange und Roth. In manchen Fällen erschien die sensibilisierende Wirkung des Chlorophylls im engen Anschluss an das gewöhnliche Spectrumbild auf Bromsilber und verlief schwach und gleichmässig bis gegen *B* im Roth.

In anderen Fällen trat ein schwaches Maximum der Sensibilisierung zwischen *B* und *C* und ein zweites zwischen *C* und *D* auf, ähnlich wie es von Becquerel und Cros[1]) bei Bromsilbercollodion beobachtet wurde.

Naphtolblau und Neutralblau.

Naphtolblau (bezogen von Dr. Schuchardt in Görlitz) sowie das damit vielleicht identische Neutralblau von der Frankfurter Anilinfarbenfabrik (Gans & Co.) löst sich in Wasser leicht mit dunkler violettblauer Farbe und verändert sich nicht nach Zusatz von Ammoniak. Es ist nicht identisch mit Idophenol[2]). Naphtolblau ist ein guter Sensibilisator für die weniger brechbaren Strahlen des Sonnenspectrums. Ich verwende ihn in wässeriger Lösung 1:3000 bis 1:10000 unter Zusatz von $^1/_2$—2% Salmiakgeist als Bad für Bromsilbergelatineplatten.

Ohne Ammoniak ist die sensibilisierende Wirkung dieses Farbstoffes viel geringer.

Die sensibilisierende Wirkung macht sich über das ganze Grün, Gelb, Orange und das sichtbare Roth des Sonnenspectrums geltend. Bei genügender Belichtung verläuft die photographische Wirkung von Ultraviolett bis gegen die Fraunhofer'sche Linie *E* kräftig, von da ab schwächer, aber sehr deutlich und gleichmässig bis über die Linie *a* im Roth. Bei *C* erhebt sich die Wirkung zu einem breiten, nicht sehr hervorragenden Maximum (Curve 9).

Hält man die blauen und violetten Lichtstrahlen durch Vorschieben eines rothen Glases[3]) oder einer wässerigen Lösung von Chrysoïdin[4]) vor den Spalt des Spectrographen ab, so erhält man eine noch viel klarere Photographie des rothen Theiles des Sonnenspectrums und das Bild erstreckt sich bis über die Linie *A* im äussersten sichtbaren Roth, ja wie es scheint, bis Infraroth.

Naphtolblau übertrifft das Chlorophyll, welches Bromsilbergelatine gleichfalls gegen Roth sensibilisiert, bedeutend an Kraft und Intensität der photographischen Wirkung im Roth, gibt aber leider meistens schleierige Platten.

Das Arbeiten mit solchen Platten erfordert viele Vorsicht. Ich benütze eine dunkelrothe Lampe, welche so aufgestellt ist, dass kein directes Lampenlicht die Platte trifft. Besser ist es aber, über das rothe Glas noch braunes Seidenpapier zu legen und die ganze Arbeit des Badens soviel als möglich im Finstern zu beendigen. Man kann durch blosses Tasten diese einfachen Operationen ganz sicher

---

1) S. Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 1885, II. Theil, pag. 17.

2) In Fehling's «Neues Handwörterbuch d. Chemie» (Bd. IV, pag. 627 und 661) sind beide Farbstoffe als identisch erklärt.

3) Kupferoxydulglas lässt nur das Roth und Orange und einen Theil der gelben Strahlen durch.

4) Die Chrysoïdinlösung wird in Glaswannen vor den Spalt gebracht. Dieselbe absorbiert kräftig Ultraviolett, Violett und Blau; die gelbgrünen, gelben und rothen Strahlen aber lässt dieser Farbstoff mit geringer Schwächung durch und deshalb eignet er sich insbesondere als Schirm bei der Spectralphotographie der weniger brechbaren Strahlen von der Linie *E* angefangen.

beendigen. Getrocknet müssen die Platten in absoluter Finsternis werden. Beim Einlegen in die Cassetten genügt ganz schwaches rothes Licht. Den Verlauf der Entwicklung verfolgt man zeitweilig bei rothem Licht; inzwischen deckt man die Tasse völlig zu.

Als Entwickler dient der Pyrogallol-Pottaschen-Entwickler[1]) mit Zusatz von einigen Tropfen Bromkaliumlösung (1:10) per 100 cm^3 Entwickler.

Zur orthochromatischen Photographie von Ölgemälden habe ich mit Naphtolblau noch keine befriedigenden Resultate erhalten.

Chinolingelb.

Ich erhielt das Chinolingelb[2]), welches die Berliner Farbenwerke darstellen, durch die Schering'sche Chemische Fabrik. Dasselbe zeigt ein starkes Absorptionsspectrum im Blau und deshalb erwartete ich eine Empfindlichkeitssteigerung im Blau.

Die Wirkung war jedoch nicht sehr günstig. Allerdings trat das Blau zwischen *G* und *F* kräftiger hervor (entsprechend dem Absorptionsband), allein es sank die Empfindlichkeit für violette und ultraviolette Strahlen.

Es fiel mir auf, dass dieser Farbstoff eine sehr schöne Schärfe und Klarheit der Fraunhofer'schen Linien im Spectrumbild bewirkte und die Entstehung von sogenannten Lichthöfen verhinderte.

Indifferente Farbstoffe.

Es gibt viele Farbstoffe, welche nur eine schwache und einige, welche gar keine photographische Sensibilisierung des Bromsilbers bewirken und dennoch deutlich auf die Entstehung des photographischen Bildes auf Bromsilbergelatine Einfluss nehmen und zwar dort, wo die normale, dem Bromsilber im Allgemeinen eigenthümliche Lichtempfindlichkeit vorhanden ist; d. i. insbesondere Indigoblau, Violett und Ultraviolett.

Solche Farbstoffe bewirken, dass die Fraunhofer'schen Linien schärfer und klarer hervortreten (ähnlich wie mit Anisolgelb) und überhaupt, dass sich die Platte im Entwickler klar hält. Solche Farbstoffe sind zum Beispiel: das «Extra-Para-Blau» und das «*Pt*-Blau» aus der Farbenfabrik von Meister-Lucius; beide drücken wohl die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers herab, aber die günstige photographische Wirkung, betreffend die Reinheit der Linien, tritt vom Ultraviolett bis gegen Grün hervor.

Ähnlich wirken viele orangefarbige und gelbe Farbstoffe, sowohl sensibilisierende als nicht sensibilisierende. Sie hindern die Entstehung von Lichthöfen; zum Beispiel bewirken sie auch, dass sich die Wolken besser am Himmel abheben, wenn man Aufnahmen im Freien macht. Diese secundäre Wirkung erscheint zum Beispiel auch bei Eosin und Chrysanilin etc., welche nebenbei auch Sensibilisatoren für Gelb und Grün sind, jedoch glaube ich nicht, dass die sensibilisierende Wirkung der Farbstoffe mit dieser Erscheinung etwas gemein hat. Wahrscheinlich wird die seitliche Zerstreuung des Lichtes[3]) innerhalb der Schicht oder das zu tiefe Eindringen von intensiven Lichtmengen vermindert.

Chinin sulfuricum soll nach Messerschmitt[4]) die Empfindlichkeit gegen weisses Licht und gegen Ultraviolett erhöhen und Messerschmitt knüpft die Vermuthung daran, dass dies mit der Fluorescenz des Chinin zusammenhänge. Nach meinen wiederholten Versuchen wirkt Chinin weder

---

[1]) Siehe pag. 7 dieser Abhandlungen, sowie mein «Handbuch der Photographie», III. Bd.

[2]) Das spirituslösliche Chinolingelb wird aus Phtalsäure und Chinaldin dargestellt; das wasserlösliche ist die Sulfosäure der vorigen Verbindung.

[3]) Sogenannte «Molecular-Dispersion» oder «Molecular-Irradiation» (vergl. Eder's «Handbuch der Photographie», Bd. II, pag. 54, worin die Irradiation und seitliche Extension des photographischen Bildes eingehend behandelt sind).

[4]) Annal. d. Physik u. Chemie, Neue Folge, Bd. XXV, 1885, pag. 671.

als Bad der Bromsilbergelatineplatte (vor der Belichtung) noch als Zusatz zur geschmolzenen Emulsion (was J. Plener gleichfalls ohne Erfolg versucht hatte) günstig. In verdünnten Lösungen ändert es die Lichtempfindlichkeit nicht; in concentrierten vermindert es dieselbe sogar. Auch das von Messerschmitt als günstig erklärte Baden nach der Belichtung und vor dem Entwickeln war nutzlos (s. weiter unten).

Über eine angebliche anormale Wirkung des photographischen Sensibilisators: Chrysanilin.

In seiner Abhandlung: «Spectralphotometrische Untersuchungen einiger photographischer Sensibilisatoren» schreibt Messerschmitt[1]) über eine angebliche anormale Wirkung des Chrysanilin auf Bromsilbergelatine: Photographiert man das Spectrum auf einer mit Chrysanilin gefärbten Bromsilbergelatineplatte, so erscheint eine stark sensibilisierende Wirkung im Grün (bis *D*), welche sich an das gewöhnliche Spectrumbild auf Bromsilber anschliesst[2]). Nimmt man aber ein Spectrumbild auf einer ungefärbten Bromsilberplatte auf, badet sie dann in einer Chrysanilinlösung (1 : 20000) und entwickelt sie, so soll (nach Messerschmitt) derselbe Effect erzielt werden. «Es ist dies sehr bemerkenswert,» schliesst Messerschmitt, «da von einer sensibilisierenden Wirkung bei einer ungefärbten Platte hier doch nicht die Rede sein kann.» Diese Angabe ist von einschneidender Wichtigkeit für die Theorie der sensibilisierenden Wirkung der Farbstoffe auf Bromsilber. Sie erschüttert das Fundament der bisher gegebenen Theorien dieser Erscheinung, welche sich auf die veränderte Lichtabsorption im gefärbten Bromsilber stützen und nach welchen der Farbstoff schon während der Lichtwirkung vorhanden sein muss. Ich wiederholte deshalb Messerschmitt's Experiment; allein immer mit negativem Erfolge. In Fig. 15 (ausgezogene Curve 5) ist dargestellt, wie das Sonnenspectrum auf das vor der Belichtung mit Chrysanilin gefärbte Bromsilber wirkt, wenn das photographische Bild wie gewöhnlich hervorgerufen wird. Es tritt eine kräftige Sensibilisierung in Grün (bei *E*) auf, welche sich als ein intensives Band an das gewöhnliche Bromsilberbild anschliesst. Zugleich sinkt die Empfindlichkeit gegen Violett und Ultraviolett.

Photographiert man aber das Sonnenspectrum auf ungefärbten Bromsilberplatten, badet sie in Chrysanilinlösung und ruft sie dann mit Eisenoxalat-Entwicklung hervor, so entwickelt sich ein Spectrumbild von ganz normalem Typus; es unterscheidet sich kaum von einer Photographie des Sonnenspectrums auf ganz gewöhnlichen Bromsilberplatten mit der üblichen Hervorrufung. Man bemerkt nur, dass das Bild im Hervorrufen (Entwickler) rascher sichtbar wird und dass es sich ein wenig weiter nach Grün zu, sowie etwas weiter ins Ultraviolett erstreckt (s. punktierte Curve 5 in Fig. 15). Von einem kräftigen, gut charakterisierten Band der Sensibilisierung ist nichts zu bemerken.

Diese Erscheinung ist ganz dieselbe (nur schwächer), wie beim Baden der belichteten Platten vor der Hervorrufung in verdünntem unterschwefligsauren Natron (1:10000) oder Silbernitrat. Durch diese Mittel wird nur die Gesammtempfindlichkeit des Bromsilbers gesteigert[3]) oder die Schnelligkeit, mit welcher das Bild im Entwickler erscheint, befördert. Eine eigentliche, scharf charakterisierte Steigerung der Farbenempfindlichkeit ist damit nicht verbunden.

Man hat auch Eosin und andere rothe Farbstoffe in die Entwicklerflüssigkeiten gegeben; dabei wird jedoch niemals eine Steigerung der Farbenempfindlichkeit erzielt und auch keineswegs beabsichtigt. Diese Farbstoffe sollen lediglich die etwa vorhandene Gelbfärbung von Entwicklern decken und dadurch diese im Handel besser verkäuflich machen; oder man will die Entwicklerflüssigkeit undurchlässig für actinisches Licht machen, um Schleier zu verhindern.

---

[1]) Annal. d. Physik u. Chemie, Neue Folge, Bd. XXV, 1885, pag. 655.

[2]) Herr Messerschmitt erwähnt dabei auch die von mir früher (pag. 16) gemachte identische Angabe über das spectrale Verhalten des mit Chrysanilin gefärbten Bromsilbers.

[3]) Allerdings nicht immer stark und bei manchen Sorten von Bromsilbergelatine tritt diese Wirkung gar nicht ein.

Somit entscheidet auch dieses Experiment zu Gunsten des «Absorptionsprincipes», weil der Farbstoff ganz anders wirkt, wenn er während der Lichtwirkung im Bromsilber anwesend ist und lichtabsorbierend wirkt, als wenn er erst nach der Belichtung einwirkt[1]).

Über den Zusammenhang der Absorption der Farbstoffe und deren photographische sensibilisierende Wirkung. Bestimmung der Wellenlänge für die Maximalwirkung.

Bekanntlich bewirken die «sensibilisierenden» Farbstoffe, welche einen Absorptionsstreifen im Spectrum zeigen, eine demselben örtlich entsprechende Steigerung der Lichtempfindlichkeit des damit gefärbten Bromsilbers. Ferner ist es Thatsache, dass niemals ein genaues Zusammenfallen des Absorptionsstreifens der gefärbten Gelatinefolie mit dem Orte, wo im Spectrum die Farbenempfindlichkeit erhöht wird, stattfindet. Diese Angabe machte schon Prof. Vogel.

Ich selbst verglich die Absorption von gefärbten Gelatinefolien und die Sensibilisierungsmaxima auf der entsprechend gefärbten photographischen Platte und hatte in meiner früheren Abhandlung (pag. 20) als Differenz des Absorptionsmaximums in Gelatine und des Sensibilisierungsmaximums auf Bromsilber 16—20 $\mu\mu$ Wellenlänge gesetzt.

In den «Spectralphotometrischen Untersuchungen einiger photographischer Sensibilisatoren» von Messerschmitt[2]) finden sich mannigfaltige Berührungspunkte mit meinen früher publicierten Untersuchungen über denselben Gegenstand.

Auf die zahlreichen genauen durch Messerschmitt vorgenommenen Bestimmungen der Lichtabsorption von Eosin, Cyanosin, Methyleosin, Fluoresceïn, Cyanin, Chrysanilin, Diamidoazobenzol, welche für die Kenntnis der Absorptionsverhältnisse dieser Substanzen von hohem Werte sind, gehe ich hier nicht näher ein.

Dagegen ist es für die vorliegenden Untersuchungen von Interesse, dass Herr Messerschmitt als Differenz die Mitte der Absorption der gefärbten Gelatinefolie und jene der Sensibilisierung auf Bromsilber fand:

Bei Eosin . . . 29 $\mu\mu$ Wellenlänge
„ Cyanosin . . 15 $\mu\mu$ „

Diese Übereinstimmung mit meinen Angaben ist somit eine befriedigende.

Ich unterzog aber trotzdem die Absorptionsverhältnisse einiger Farbstoffe in gelöstem und trockenem Zustande (gefärbte Gelatinefolien) einer genaueren Untersuchung und verglich sie mit der durch dieselben bewirkten photographischen Sensibilisierung von Bromsilbergelatine. Dabei wurde die Mitte der intensivsten Absorptionsbänder und die Mitte der photographischen Maximalwirkung in Gelb, Orange oder dergleichen gemessen und deren Lage im Spectrum auf Milliontel-Millimeter Wellenlänge reduciert. Am genauesten gelingt diese Messung, wenn der Farbstoff ein schmales intensives Absorptionsband zeigt, woran dann in der Regel ein schmales Band der Sensibilisierung am photographischen Bilde einer gefärbten Bromsilberplatte die Folge ist.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Zeigen die Farbstoffe kein schmales Absorptionsband, sondern ist das Absorptionsspectrum einseitig, das heisst: absorbieren sie die eine Hälfte des Spectrums völlig, so ist die vergleichende

[1]) Ich versuchte noch einige andere Farbstoffe in derselben Richtung, aber sie alle brachten, wenn sie nach der Belichtung auf die Platte gebracht wurden, keine Wirkung als Sensibilisatoren hervor und ich setzte deshalb diese Versuche nicht weiter fort.

[2]) Annal. d. Physik u. Chemie, Neue Folge, Bd. XXV, 1885, pag. 655.

Ortsbestimmung der Lichtabsorption der Farbe und der sensibilisierenden Wirkung auf die Bromsilberplatte eine viel schwierigere. Mit zunehmender Intensität (Concentration) der Farbstofflösung rückt das

Tabelle I.

Angewandte Farbstoffe	Mitte des Maximums des Absorptionsspectrums des Farbstoffes (Ausgedrückt in Milliontel-Millimeter Wellenlänge)			Mitte des Maximums der Sensibilisierung auf der gefärbten Bromsilbergelatine (Dichte des Bromsilbers = 6·353)	Differenz des Absorptionsmaximums des Farbstoffes in Gelatine und des Sensibilisierungsmaximums des gefärbten Bromsilbers
	Alkoholische Lösung (Dichte des Alkohols = 0·849)	Wässerige Lösung ($d = 1$)	Gefärbte trockene Gelatinefolie (Dichte der Gelatine = 1·326)		
Eosin, gelblich (Tetrabromfluoresceïnnatrium)	529	522	530	560	$d = 30$
Eosin, bläulich (Tetrajodfluoresceïnnatrium)	529	522	540	563	$d = 23$
Fluoresceïn und Ammoniak	499	488	499	527	$d = 28$
Cyanosin	552	543	555	575	$d = 20$
Naphtalinroth	569	518	532	580	$d = 48$
Cyanin	590	595	590	613	$d = 23$
Methylerythrin			546	570	$d = 24$
Krystallviolett			599	626	$d = 27$
Gentianaviolett *RR* mit Ammoniak			599	630	$d = 31$
Anilinroth			560	574	$d = 14$
Toluidinroth			561	580	$d = 19$
Methylviolett			595	626	$d = 31$
Anisolroth			522	550—560	$d = 28—38$
Echtroth			490(?)	555	$d = 65$
Fluoresceïn, alkalisch (noch nass)			499	527	$d = 28$
Bleu fluorescent			613	660	$d = 47$
Violett aus Säurefuchsin und Benzylchlorid			574	597	$d = 23$
Violett aus Paraoxybenzaldehyd und Dimethylanilin			613(?)	660(?)	$d = 47$
Saffranin			643(?)	560	$d = 17$
Corallin			562	585	$d = 13$
Solidgrün			635	650	$d = 15$

Absorptionsband immer weiter und auch die Grenze einer einseitigen gleichmässigen Sensibilisierung ist auf der photographischen Platte schwer zu bestimmen. Ich bestimmte annähernd die Grenze des intensiven Absorptionsspectrums und die Grenze der kräftigen Sensibilisierung der gefärbten photographischen Platte und fand die in der Tabelle II mitgetheilten Zahlen:

Tabelle II.

Angewandte Farbstoffe	Absorption der gefärbten Gelatinefolie (Ausgedrückt in Milliontel-Millimeter Wellenlänge)	Photographische Sensibilisierung der gefärbten Bromsilbergelatine von Ultraviolett bis	Differenz der Grenzen der Absorption des Farbstoffes und der Sensibilisierung des gefärbten Bromsilbers
Neutralblau	absorbiert Roth, Orange, Gelb, allmählich gegen Grün schwächer werdend; besonders bis 656—500	764—770 (?)	
Chrysanilin nitric.	von Violett bis 510	540	$d = 30$
Helianthin	von Violett bis 510 oder 520	590—630	
Salzsaurer Diamidoazobenzol und Ammoniak	von Violett bis 555	574	$d = 19$
Neutralviolett	von Blau bis 582 oder 590	670	$d = 80$

Es liegt also das Sensibilisierungsmaximum bei gefärbter Bromsilbergelatine-Emulsion stets um ein gewisses Stück weiter gegen Roth zu, als das Absorptionsmaximum bei gefärbten Gelatineblättern. Man muss als Grund der Verschiedenheit annehmen, dass diese Wirkung auf die grössere Dichte und das grössere Lichtbrechungsvermögen des Bromsilbers, welches den Farbstoff einschliesst, zurückzuführen ist (vergl. die Dichte der von mir untersuchten Medien in der Tabelle I). Da ich ferner bewiesen hatte (pag. 19), dass das Bromsilber selbst den Farbstoff aufnimmt, so wäre wohl die beschriebene Erscheinung genügend erklärt.

Herr Messerschmitt bemängelt jedoch in seiner mehrmals erwähnten Abhandlung, dass es noch nicht experimentell festgestellt sei, ob das Bromsilber, als gefärbtes Medium gedacht, thatsächlich diese Verschiebung des Absorptionsstreifens bewirke. Um nun diese Zweifel hierüber zu beseitigen, untersuchte ich das Absorptionsspectrum vom gefärbten Bromsilber.

Absorptionsspectrum des gefärbten Bromsilbers.

Die Untersuchung desselben ist nicht einfach auszuführen, weil das Bromsilber unter denselben Umständen erzeugt werden muss, wie es in der photographischen Platte vorkommt[1]). Man muss somit das Bromsilber bei Gegenwart von Gelatine in Form einer Emulsion darstellen und mittelst der Plener'schen Centrifugalmaschine (siehe meine frühere Abhandlung, pag. 19) von der Gelatinelösung trennen. Die ganze Arbeit muss in völliger Finsternis oder bei rubinrothem Lichte geschehen.

Zur Färbung des Bromsilbers wählte ich Eosin, weil dieses ein intensives Absorptionsband und ein eben solches Sensibilisierungsmaximum gibt, deren Lage relativ leicht bestimmbar ist.

Das mit Eosin gefärbte und dann durch Centrifugieren bestens gewaschene Bromsilber ist rosenroth. Es ist ausserordentlich lichtempfindlich. Die rothe Färbung verschwindet im Sonnenlichte in wenigen Secunden; es muss daher in absoluter Finsternis aufbewahrt werden.

[1]) Das aus wässerigen Lösungen gefällte, sowie das aus Collodionemulsion erhaltene Bromsilber zeigt ein anderes Absorptionsspectrum im Blau; deshalb wendete ich es zu meinen Versuchen nicht an, da ich ja doch Bromsilbergelatine-Emulsion benützte.

Die Untersuchung des Absorptionsspectrums desselben im Tageslichte muss daher mit grösster Schnelligkeit und an oft gewechselten Proben durchgeführt werden. Das Bromsilber wurde in dünner Schicht auf eine Glasplatte aufgestrichen und nass oder trocken vor den Spectralapparat gebracht.

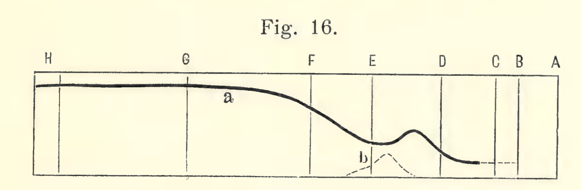
Im Absorptionsspectrum des mit Eosin gefärbten und dann durch Centrifugieren gewaschenen Bromsilbers ist deutlich das Absorptionsband des Eosin erkennbar, nur ist dasselbe weiter gegen das rothe Ende des Spectrums verschoben, als dies beim reinen Farbstoff oder auch bei einer damit gefärbten Gelatinefolie der Fall ist: Curve in Fig. 16 zeigt diese Verschiebung.

Die Mitte des Absorptionsbandes liegt bei 562—564 $\mu\mu$ Wellenlänge, das ist an der Stelle, wo auch die Mitte der gesteigerten Empfindlichkeit der photographischen Eosin-Bromsilberplatte (= 563 $\mu\mu$) liegt.

Es fällt also die optische Absorption der gelbgrünen Strahlen des Spectrums durch Eosinbromsilber mit der Lage des Sensibilisierungsmaximums örtlich zusammen.

Damit ist erstens der Nachweis geliefert, dass das Bromsilber (als gefärbtes Medium gedacht) den Absorptionsstreifen des Farbstoffes sehr stark gegen Roth zu verschiebt und zweitens wird gezeigt, dass hiebei das Absorptionsmaximum genau an jene Stelle fällt, wo das Sensibilisierungsmaximum liegt.

Fig. 16.



a) Absorption des Spectrums durch mit Eosin gefärbtes Bromsilber. — *b)* Absorption durch mit Eosin gefärbte Gelatine.

Die Untersuchung des Absorptionsspectrums des Eosinbromsilbers zeigt noch ein interessantes Ergebnis: Das Bromsilber (wie es in der hochempfindlichen Gelatine-Emulsion enthalten ist) zeigt eine Lichtabsorption, welche das ganze Sonnenspectrum umfasst und am stärksten im blauen Theil desselben auftritt. Bei Gegenwart von Eosinbromsilber zeigt sich der dem Eosin zukommende Absorptionsstreifen sowohl nach Roth als Grün zu verbreitert, indem sich an denselben beiderseits allmählich verlaufende Absorptionsschatten anschliessen. Die letzteren mögen wohl der Schlüssel zu der Erscheinung sein, dass oft beiderseits vom Sensibilisierungsmaximum sich eine photographische schwache Wirkung überraschend weit verfolgen lässt.

Schlussfolgerungen.

Diese Resultate und die Zahlen der oben mitgetheilten sind für weitere Schlussfolgerungen von Belang. Sie zeigen nämlich:

1. Dass weder das Absorptionsspectrum der alkoholischen, noch der wässerigen Lösung des Farbstoffes oder der trockenen gefärbten Gelatinefolie mit der Lage des photographischen Sensibilisierungsmaximums auf gefärbter Bromsilbergelatine zusammenfällt. Dies ist ein neuer Beweis dieser schon früher als giltig angenommenen Thatsache.

2. Das Sensibilisierungsmaximum des gefärbten Bromsilbers liegt weiter gegen Roth zu als das Absorptionsmaximum irgend einer der untersuchten Lösungen.

3. Die Dichte des Bromsilbers ($d = 6{\cdot}353$) ist gegenüber jener der Gelatine ($d = 1{\cdot}326$) so gross, dass man wohl die grössere Dichte des brechenden Mittels als Grund dieser Verschiebung ansehen kann. Obschon das «Kundt'sche Gesetz» sehr viele Ausnahmen zeigt[1]), so ist doch in diesen speciellen Fällen eine grosse Regelmässigkeit vorhanden.

4. Die Lage des Absorptionsmaximums des Farbstoffes (in Gelatine) und des Sensibilisierungsmaximums auf gefärbtem Bromsilber im Spectrum differiert im Mittel ziemlich regelmässig um 30 $\mu\mu$.

[1]) Zum Beispiel bei wässerigen und alkoholischen Lösungen und in vielen anderen Fällen, wie H. W. Vogel zeigte.

Wellenlänge. Das heisst: Jene Lichtstrahlen, welche das gefärbte Bromsilber an der durch den Farbstoff sensibilisierten Stelle photographisch am meisten zersetzen, besitzen im Mittel eine um 30 μμ kürzere Wellenlänge als jene, welche von der gefärbten Gelatine (ohne Bromsilber) absorbiert werden.

5. Das Absorptionsspectrum von mit Eosin gefärbtem Bromsilber und das Maximum der photographischen sensibilisierenden Wirkung von Eosin auf Bromsilber decken sich völlig. Das heisst: Jene Lichtstrahlen, welche vom eosinhältigen Bromsilber absorbiert werden, besitzen dieselbe Wellenlänge, wie jene, für welche das gefärbte Bromsilber die gesteigerte photographische Empfindlichkeit zeigt.

6. Abweichungen von dem Absorptionsspectrum gefärbter Gelatinefolien von dem photographischen Spectrumbild auf dem ebenso gefärbten Bromsilber dürfen als keine Ausnahmen von dem «Absorptionsprincip» betrachtet werden, denn das Absorptionsspectrum eines gefärbten Mediums gestattet niemals einen sicheren Schluss auf das Absorptionsspectrum eines anderen ebenso gefärbten Mediums.

Theilt man Farbstoffe, welche sensibilisieren, in mehrere Gruppen (wie Messerschmitt empfahl), so ergibt sich folgende Übersicht:

1. Farbstoffe, welche das Spectrum vom Violett her allmählich fortschreitend absorbieren und deren sensibilisierende Wirkung sich ohne Maximum eng an die gewöhnliche photographische Wirkung anschliesst [1]). Hieher gehören: Lösliches Berliner Blau, Poirrier's Blau, Anilinblau, Chrysanilin, verschiedene Ponceau-Arten, Curcuma, Neutralviolett, Chrysolin, Diazoamidobenzol, Jasmin, Säure-Orange, mitunter Neutralblau u. a.

Ferner erscheinen bei manchen der sub 2 erwähnten Farbstoffe bei gewissen Concentrationsgraden und Belichtungszeiten die Maxima der Sensibilisierung so schwach, dass sie kaum oder gar nicht mehr kenntlich sind.

2. Farbstoffe, welche einen Absorptionsstreifen im Spectrum und ein entsprechend nach Roth zu verschobenes Sensibilisierungsmaximum zeigen. Hieher gehören insbesondere die Eosinfarben, Cyanosin, Methylerythrin, Phloxin, Rose bengal, Anilinroth, Naphtalinroth, Cyanin, Resorcinblau, Corallin, Bleu Coupier, Safranin, Methylviolett, Säureviolett, Methylgrün, Säuregrün, manche Ponceau-Arten u. a.

Bei vielen dieser Farbstoffe wird das Sensibilisierungsmaximum und das gewöhnliche photographische Spectrumbild auf Bromsilber durch eine zusammenhängende gleichmässige photographische Wirkung verbunden. Am auffallendsten ist dies bei Methylviolett, Anilinroth, einigen violetten Farbstoffen aus Säurefuchsin, insbesondere aber beim Neutralviolett, Naphtolblau und Neutralblau der Fall.

Das mit Naphtolblau oder Neutralblau gefärbte Bromsilber (in Form von Bromsilbergelatineplatten) besitzt von allen bis jetzt bekannten photographischen Präparaten die grösste qualitative Empfindlichkeit für Licht von verschiedener Wellenlänge; die Lichtempfindlichkeit erstreckt sich von 360—760 μμ Wellenlänge ohne Unterbrechung. Diese von mir entdeckte Art der Sensibilisierung des Bromsilbers ist am geeignetsten zur Photographie der weniger brechbaren Lichtstrahlen (vom äussersten Roth angefangen), eignet sich jedoch auch sehr gut zur Photographie am blauen Ende des Spectrums, sowie von Ultraviolett.

Diesem Körper kommt also eine qualitative Lichtempfindlichkeit zu, welche nicht nur die Farbenempfindlichkeit der Netzhaut des menschlichen Auges in sich schliesst, sondern auch noch das Ultraviolett umfasst.

Ein Theil der von mir entdeckten Sensibilisatoren dürfte entweder für sich allein oder mit Eosin etc. gemischt für die «orthochromatische Photographie» verwendbar sein, wofür in der vorliegenden Abhandlung die nöthigen Anhaltspunkte gegeben sind.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, jenen Herren, welche mich in meinen Arbeiten durch gütiges Zusenden von Versuchsmateriale unterstützten, meinen Dank auszusprechen. Es sind dies

[1]) Scheinbare Ausnahmen machen nur ein oder zwei Farbstoffe, welche innerhalb der eng anschliessenden Wirkung zuweilen ein Maximum aufweisen, ohne sonst eine abweichende Erscheinung zu zeigen (vergl. Punkt 6).

insbesondere die Fabriken von Geigy, Monnet, Gans & Co., Kalle, sowie Herr Dr. Joh. Walter, welche meine Untersuchungen in hohem Grade förderten.

Im Allgemeinen wird also durch die vorliegenden Untersuchungen die zuerst von Prof. Vogel aufgestellte Absorptionstheorie unter Berücksichtigung meiner Ergänzungen als vollständig richtig erwiesen. Fasst man Alles zusammen, so ergibt sich folgendes Gesetz für die sensibilisierende Wirkung der Farbstoffe auf Bromsilber:

Viele Farbstoffe wirken auf Bromsilber (oder Chlorsilber) sensibilisierend, wobei die Empfindlichkeitssteigerung gegen farbiges Licht durch das Absorptionsvermögen der Farbstoffe gegen das Licht bestimmt wird. Jene Lichtstrahlen, welche das gefärbte Bromsilber absorbiert, besitzen dieselbe Wellenlänge, wie jene, für welche das sensibilisierte (gefärbte) Bromsilber die gesteigerte photographische Empfindlichkeit zeigt. Ein schmales oder breites Band der Absorption gibt ein ebensolches bei der Sensibilisierung.

Durch gewisse Farbstoffe kann die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine für die Lichtstrahlen von längerer Wellenlänge so gesteigert werden, dass sie vom äussersten Roth sich ohne Unterbrechung durch das ganze Spectrum bis weit ins Ultraviolett erstreckt.

Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum.

Von

J. M. Eder.

(II. Theil, vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 10. Juni 1886.)

Im Anschlusse an meine vorhergegangenen Arbeiten[1]) über das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum und den Einfluss von zugesetzten Farbstoffen hiebei, untersuchte ich eine Reihe von Farbstoffen, wobei ich mein Augenmerk auf homologe oder isomere Farbstoffe richtete und solche, soweit sie mir zugänglich waren, in den Kreis meiner Untersuchungen einbezog.

In meiner kurzen vorläufigen Notiz im Wiener Akademie-Anzeiger vom 1. April 1886 erwähnte ich die wichtigeren dieser neuen Sensibilisatoren, deren Eigenschaften ich nunmehr eingehender beschreibe. Zugleich nahm ich Rücksicht auf den Einfluss der Anwesenheit von Bromkalium im Bromsilber, sowie auf den Zusammenhang zwischen Absorption und Sensibilisierung und die Wichtigkeit, welche gelbe oder rothe Schirme vor dem Spectralapparate für die Spectrumphotographie mit gefärbtem und gewöhnlichem Bromsilber erlangen können.

Die praktischen Methoden, welche sich für die Spectrumphotographie, mikroskopische und astronomische Photographie aus diesen Arbeiten ergeben, werden in einer getrennten Abhandlung niedergelegt werden.

Coeruleïn.

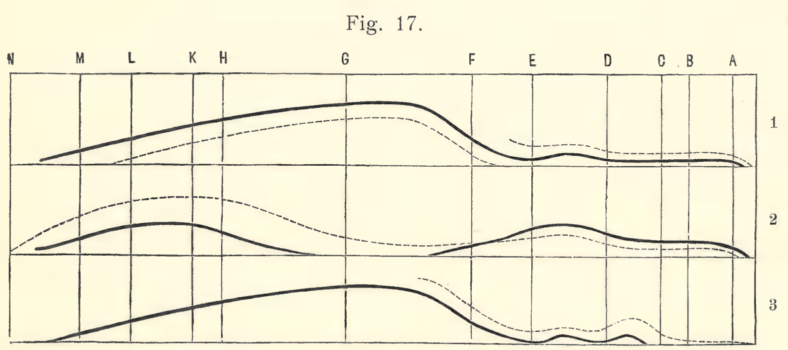
Dieser Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Galleïn mit Schwefelsäure entsteht, löst sich sehr schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln auf; in Alkalien löst er sich in grüner Farbe. Geeigneter ist Coeruleïnsulfit (Coerulein . S), welches eine Doppelverbindung von Coeruleïn mit Natriumbisulfit ist und sich in Wasser auflöst. Coeruleïn macht in alkalischer Lösung das Bromsilber wesentlich empfindlicher für die weniger brechbaren Strahlen (bis ins äusserste Roth). Es ist der beste Sensibilisator für die Strahlen in der Region der Fraunhofer'schen Linie *A*, welcher mir bis jetzt unterkam und übertrifft das Naphtolblau an Rothempfindlichkeit, sowie an der Reinheit der Photographien; denn Naphtolblau gibt leicht zu unregelmässigen Reductionen und Schleier Veranlassung.

[1]) Vergl. pag. 1 und 26 dieser Abhandlungen.

Um Bromsilbergelatineplatten mit Coeruleïn zu sensibilisieren, gehe ich in folgender Weise vor: 0·1 *g* Coeruleïn . S[1]) werden in 10 cm^3 Wasser gelöst und sofort verarbeitet. Man mischt 1—2 cm^3 dieser Lösung mit 100 cm^3 Wasser und 8 Tropfen Ammoniak, badet die Bromsilberplatten durch 3—4 Minuten und stellt selbe aufrecht zum Trocknen hin[2]). Die Lösungen zersetzen sich rasch. Die gebadeten Platten halten trotzdem längere Zeit (Beobachtungsdauer 2 Wochen), scheinen mir aber frisch besser zu wirken.

Diese «Coeruleïn-Platten» sind für alle Strahlen des Spectrums von Ultraviolett bis über *A* (im Roth) empfindlich und geben die Linien scharf wieder. Es überwiegt jedoch die Lichtempfindlichkeit für Blau und ist auch für Violett und Ultraviolett sehr gross, so dass man gut thut, bei der Photographie des Sonnenspectrums ein dunkelgelbes Glas vor den Spalt zu bringen oder einen Schirm von Chrysoïdin einzuschieben. Ich benütze eine alkoholische Chrysoïdin-Lösung (1:12000), welche sich in einer Glaswanne von 11 *mm* Dicke befindet. Bei einer Belichtung von 30—90 Secunden (bis 4 Minuten) gibt der Steinheil'sche Spectrograph (drei Flintglasprismen) ein deutliches Bild des Sonnenspectrums; von *A* bis *D* ist die photographische Wirkung ungefähr gleichmässig, bei *D* bis *E* erhebt sie sich zu einer stärkeren Wirkung; im Blau befindet sich je nach der Concentration der Chrysoïdinlösung in der Glaswanne ein mehr oder weniger breites Minimum; von *F* oder *G* angefangen tritt das Spectrum mit allen seinen Linien ausserordentlich scharf wieder hervor und erstreckt sich bis über *O* ins Ultraviolett (s. Curven 1 und 2).

Fig. 17.



1. Bild des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatine gefärbt mit Coeruleïn. — 2. Dasselbe; mit einem Chrysoïdin-Schirm vor dem Spalte. — 3. Typisches Spectrumbild auf Bromsilber gefärbt mit Diazoresorufin oder Bleu Coupier.

Als Entwickler dient Pyro-Pottaschen- oder Pyro-Sodalösung mit etwas Bromkalium.

Bringt man vor dem Spalte des Spectrographen ein rothes Kupferoxydulglas an, so wird das Violett bis Grün sehr stark gedämpft und das Spectrum erscheint ungefähr von der Fraunhofer'schen Linie *D* bis Roth sehr deutlich. Es treten sogar zwei Linien im Infraroth (*Z* und *X*?) bei langer Belichtung hervor. Durch das Rubinglas dringt jedoch auch blaues und violettes Licht, welches durch das rothe Glas wohl stark geschwächt, aber nicht völlig absorbiert wird. Solche Gläser können mit Erfolg bei der Photographie des Spectralroth benützt werden; die Chrysoïdin-Schirme oder andere ähnliche gelbe Farbstoffe gestatten jedoch im Allgemeinen kürzere Belichtung. Für das äusserste Roth können combinierte rothe Kupfer- und blaue Kobaltgläser verwendet werden.

Congo, Benzopurpurin, Benzopurpurin 4*B*, Bordeaux extra, Orange *R*, Rouge Suisse, α-Naphtol-Roth.

Die oben erwähnten Farbstoffe sind orangeroth bis violettroth, lösen sich in Wasser, zersetzen sich nicht mit Ammoniak und sind gute Sensibilisatoren des Bromsilbers für Grün und Gelb. Sie zeigen ein breites Absorptionsband in Blau bis Grün, welches nicht scharf gegen das rothe Ende zu begrenzt ist, sondern der Absorptionsstreifen rückt mit steigender Concentration der Farbstofflösung allmählich

[1]) Bezogen von Dr. Schuchardt in Görlitz.

[2]) Ich trockne die Platten freistehend in einem völlig finsteren ventilierten Zimmer, was 5—8 Stunden Zeit in Anspruch nimmt. — Man soll sich zu diesem Versuche einer empfindlichen Sorte von Gelatinetrockenplatten des Handels (18—23° des Warnerke-Sensitometers) bedienen.

immer weiter gegen Orange vor, während er bei geringer Concentration schon im Grün endigt[1]). Die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers im Sonnenspectrum wird durch diese Farbstoffe um ein breites Band im Grün bis Gelb oder Orange (*E* bis über *D*) erhöht. Die Sensibilisierung schliesst enge an das normale Spectrumbild auf Bromsilber an; ein scharf ausgeprägtes Maximum ist bei geringem Farbstoffzusatz nicht zu beobachten, sondern die Wirkung des Lichtes setzt sich von *E* bis *D* (oder bei Benzopurpurin 4*B*, Congo und den mehr tiefrothen Farben mitunter bis über *C*) fort. Bei stärkerem Farbstoffzusatz trennt sich die Wirkung im Gelbgrün von jener im blauen Theil des Spectrums durch eine Stelle schwächerer Empfindlichkeit oder die Empfindlichkeit gegen die Strahlen von *E* bis *D* wird in höherem Grade gesteigert, als für Strahlen von *E* bis *F* (s. Curve 4; die punktierte Curve stellt den Verlauf des Spectrumbildes bei längerer Belichtung dar).

Am besten sind die Farbstoffe als Bäder mit Ammoniakzusatz für Bromsilbergelatine anzuwenden[2]). Von den genannten Farbstoffen wirkten bei meinen Versuchen besonders günstig: Benzopurpurin 4*B*[3]), Congo[4]), Benzopurpurin, dann Orange *R*, Orseilline, Bordeaux extra, Rouge Suisse[5]), α-Naphtolroth.

Die Farbstoffe Congo, Benzopurpurin, Benzopurpurin 4*B* und Bordeaux extra sind ihrer chemischen Zusammensetzung nach sehr ähnlich. Die drei letztgenannten Farbstoffe stammen aus den Farben-Fabriken vormals F. Bayer in Elberfeld und besitzen nach den freundlichen Mittheilungen der Herren König, Böttinger und Matthis, welchen ich diese Farbstoffe verdanke, folgende Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad / \alpha)NH_2 \\ C_6H_4-N=N-C_{10}H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad \backslash SO_2O.Na \\ C_6H_4-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ \qquad\qquad\qquad \backslash \alpha)NH_2 \end{array}$$

Congo

$$\begin{array}{l} /CH_3 \qquad\qquad / \alpha)NH_2 \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ | \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2O.Na \\ \backslash CH_3 \qquad\qquad \backslash \alpha)NH_2 \end{array}$$

Benzopurpurin 4*B*

$$\begin{array}{l} /CH_3 \qquad\qquad / \beta)NH_2 \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ | \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2O.Na \\ \backslash CH_3 \qquad\qquad \backslash \beta)NH_2 \end{array}$$

Benzopurpurin

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad / \beta)OH \\ C_6H_4-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ | \\ C_6H_4-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ \qquad\qquad\qquad \backslash \beta)OH \end{array}$$

Bordeaux extra

$$\begin{array}{l} /CH_3 \qquad\qquad / \alpha)OH \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ | \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ \backslash CH_3 \qquad\qquad \backslash \alpha)OH \end{array}$$

Azoblau[6])

$$\begin{array}{l} /OCH_3 \qquad\qquad /OH \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ | \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ \backslash OCH_3 \qquad\qquad \backslash OH \end{array}$$

Benzoazurin[6])

---

[1]) Die Veröffentlichung meiner diesbezüglichen Untersuchungen behalte ich mir für später vor.

[2]) 2—4 cm^3 Farbstofflösung (1:400), 100 cm^3 Wasser und 1—2 cm^3 Ammoniak.

[3]) 2 cm^3 Farbstofflösung (1:400), 100 cm^3 Wasser und $^1/_2$ cm^3 Ammoniak.

[4]) Ich verdanke diesen Farbstoff der Freundlichkeit des Herrn Dr. Schultz in Berlin. Congo war der erste Farbstoff, mit welchem das Benzidin in die chemische Industrie eingeführt wurde. Seitdem bildet dieses Grundmateriale mit dem homologen Toluïdin die Basis einer ganzen Reihe wertvoller Farbstoffe, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie sich auf Baumwolle ohne Beize fixieren und ziemlich echt sind.

[5]) Aus der Anilinfarbenfabrik von Herrn J. R. Geigy in Basel.

[6]) Handelsfarbstoffe aus der Anilinfabrik von Elberfeld (vormals Bayer).

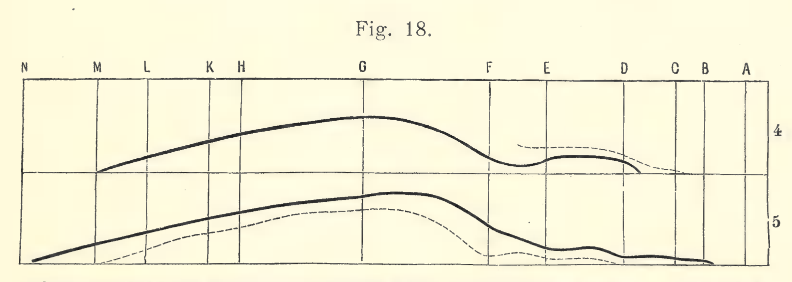
Es ist also Benzopurpurin $4B$ das Homologe des Congo; während letzteres durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf α-Naphtylaminsulfosäure erhalten wird, entsteht Benzopurpurin durch Einwirkung von Tetrazoditolyl auf α-Naphtylaminsulfosäure. Isomer mit dem Benzopurpurin $4B$ ist das Benzopurpurin, welches aus Tetrazoditolyl und β-Naphtylaminsulfosäure erhalten wird. Unter diesen erscheint Benzopurpurin $4B$ mir als Sensibilisator am geeignetsten. Der Farbstoff besitzt stärkeren Blaustich als Congo und sensibilisiert weiter gegen Orange (Roth) zu. Der «α-Farbstoff» wirkt etwas kräftiger als der «β-Farbstoff».

Bordeaux extra[1]) wirkt schwächer, desgleichen Azoblau[2]); noch schwächer Benzo-Azurin[3]) (sämmtliche Farbstoffe erhielt ich aus der Fabrik in Elberfeld). Es scheint also das Eintreten der Hydroxylgruppe an Stelle der Amidogruppe die sensibilisierende Wirkung zu vermindern, so wie diese Substitution auch das Absorptionsvermögen beeinflusst.

Der Eintritt von Methyl in den Farbstoff macht die Nuance bläulicher; die sensibilisierende Wirkung erstreckt sich dann auch weiter gegen Roth.

Von den zwei isomeren Farbstoffen Benzopurpurin zeigt derjenige aus α-Naphtylaminsulfosäure eine etwas bessere sensibilisierende Wirkung als derjenige aus β-Säure. Ich beobachtete noch bei anderen Azofarbstoffen, welche in dieselbe homologe Reihe gehören, dass die Präparate aus α-Naphtol besser als diejenigen aus β-Naphtol sensibilisieren: nämlich bei Orange R (Geigy) und Säure-Orange (Geigy). Ersteres ist aus Diazobenzolsulfosäure und α-Naphtol hergestellt und sensibilisiert das Bromsilber zwischen E und D (ähnlich wie Congo, aber schwächer). Das isomere Säure-Orange ist hergestellt aus Diazobenzolsulfosäure mit β-Naphtol und sensibilisiert merklich schwächer für Grün und Gelb. Es liegt somit an zwei isomeren Farbstoffen die interessante Beobachtung vor, dass sie sich im Spectrographen als Sensibilisatoren deutlich verschieden verhalten und zwar weniger durch die qualitative als quantitative Sensibilisierung.

Fig. 18.



4. Spectrumbild auf Bromsilber gefärbt mit Congo, Benzopurpurin, α-Naphtolroth etc. — 5. Auf Bromsilber gefärbt mit gewissen Indulinsorten.

Ein orangerother Farbstoff, welcher sich vom Orange R dadurch unterscheidet, dass die Sulfogruppe fehlt und der aus Diazobenzol und α-Naphtol hergestellt ist (Privat-Mittheilung des Herrn Dr. Joh. Walter), zeigt gleichfalls ein deutliches Band der Sensibilisierung zwischen D und E im Sonnenspectrum. Dieser Farbstoff hat die Formel:

$$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_6 \cdot (OH)_\alpha$$

Vergleicht man damit die Formel (nach Dr. Joh. Walter) von Orange R und Säure-Orange, so ergibt sich:

$$C_6H_4(SO_3Na) - N = N - C_{10}H_6(OH)_\alpha$$

Orange R

(Parazosulfobenzol — α-Naphtol)

$$C_6H_4(SO_3Na) - N = N - C_{10}H_6(OH)_\beta$$

Säure-Orange

(Parazosulfobenzol — β-Naphtol)

---

[1]) Aus Benzidin und β-Naphtolmonosulfosäure hergestellt.

[2]) Aus Tetrazoditolyl- und α-Naphtolsulfosäure dargestellt.

[3]) Aus Tetrazodiphenoläther und α-Naphtolsulfosäure.

Betrachten wir daneben einen Farbstoff, den ich α-Naphtolroth nennen will und den ich Herrn Dr. Joh. Walter verdanke. Er ist aus α-Diazonaphtalin (durch Diazotieren von α-Naphtylamin) und Combinieren mit α-Naphtol hergestellt. Seine Formel ist:

$$_{\alpha}C_{10}H_7 - N = N - C_{10}H_6 \cdot (OH)_{\alpha}$$

α-Naphtolroth (Oxyazonaphtalin).

Dieser Farbstoff ist also homolog dem oben erwähnten Farbstoff aus Diazobenzol. Er ist mehr violettroth und sensibilisiert das Bromsilber für Grün und Gelb (bei längerer Belichtung bis über *C*). Dieser Naphtalin-Farbstoff sensibilisiert weiter gegen Roth als der Benzolfarbstoff und ersterer wirkt auch quantitativ besser sensibilisierend als letzterer. Vor Congo oder Benzopurpurin weist er jedoch keine besonderen Vorzüge auf.

Induline.

Unter dem Namen «Indulin» gelangen verschiedene blaue, grauviolett bis schwarz färbende Körper in den Handel, welche in ihrer Verwendung zum Färben, sowie in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten sich ähnlich verhalten. Sie sind zum Theil «alkohollöslich», zum Theil «wasserlöslich»; die letzteren sind meistens Natronsalze von Sulfosäuren der alkohollöslichen Induline, verändern sich mit Säuren sehr wenig, desgleichen sind sie gegen Alkalien ziemlich beständig; mit Ammoniak wird die blaue Farbe meistens mehr rothviolett. Im Absorptiometer aber lassen sich diese Farbstoffe unterscheiden[1]) und die sensibilisierende Wirkung derselben auf Bromsilbergelatine ist bei gleichen Concentrationen charakteristisch verschieden, so dass man auch hierauf mit Hilfe des Spectrographen eine Classificierung der Induline gründen könnte, wenn nicht die deutliche Form der Maximalwirkungen mit wechselnder Concentration schwanken würde.

Die alkohollöslichen Induline vertragen kein Ammoniak. Ich verwende dieselben als Bad für die Bromsilberplatten, indem ich 1 Theil Farbstoff in 400 Theile Alkohol löse und davon 5—12 cm^3 zu 100 cm^3 Wasser hinzufüge. In derselben Concentration stelle ich die rein wässerigen Lösungen der wasserlöslichen Induline her und füge zum Farbbad noch $^1/_2\,^0/_0$ Salmiakgeist.

1. Indulin, welches kein deutliches Sensibilisierungsmaximum auf Bromsilber bewirkt. Hieher gehört ein wasserlösliches Indulin, welches ich durch Dr. Schuchardt aus Görlitz bezog und nach den Angaben der Fabrik, wo es dargestellt worden war, durch Schmelzen von Amidoazobenzol mit Anilin und Sulfonierung des erhaltenen Productes erzeugt wurde. Durch Mischen mit Rosanilinblau wird häufig für den Handel die blaugraue Farbe dieses Indulins mehr gebläut.

Dieser Farbstoff drückt die Totalempfindlichkeit des Bromsilbers gegen weisses Licht herab. Bei genügend reichlicher Belichtung im Spectrographen erscheint jedoch neben dem normalen Spectrumbild eine schwach gesteigerte Empfindlichkeit für die Strahlen von *E* bis *A*[2]). Hinter einem Chrysoïdinschirm kommen die Fraunhofer'schen Linien in der Spectrumphotographie sehr scharf zum Vorschein. Ich wendete den Farbstoff als Bad in der Concentration 1:4000 bis 1:10000 an. Ammoniakzusatz ist günstig.

2. Bleu Coupier und ähnliche Handelssorten von Indulin, welche nach den Nitrobenzol-Verfahren hergestellt sind; mit einem deutlichen Sensibilisierungsmaximum im Orange.

---

[1]) Die Unterscheidung der Induline nach ihrem Absorptionsspectrum ist nach meinen Untersuchungen eine auffallende. Sobald mein Beobachtungsmateriale genügend zahlreich geworden ist, um darauf allgemeine Schlussfolgerungen zu basieren, werde ich genauere Angaben folgen lassen.

[2]) Die Wirkung des Sensibilisators nimmt gegen das rothe Ende des Spectrums ab. Zuweilen beobachtete ich ein kaum merkliches, sehr undeutliches Maximum der Sensibilisierung im Grün.

Bleu Coupier ist ein Indulin (Nigrosin, Violanilin), welches durch Erhitzen von Nitrobenzol und salzsaurem Anilin (unter Zusatz von etwas Eisen, Chloreisen oder Chlorzinn) hergestellt wird.

Schon im Jahre 1884 beschrieb ich die Wirkung dieses Farbstoffes mit folgenden Worten: «Bleu Coupier bewirkt eine Sensibilisierung für die weniger brechbaren Strahlen, welche dadurch bemerkenswert ist, dass sich zwei Maxima geltend machen: eines im Grün, das andere im Orange bei $D\,{}^1/_2\,C$»[1]).

Wird dieser Farbstoff als wässeriges Bad (2—6 cm^3 einer Lösung 1 : 400 auf 100 cm^3 Wasser nebst $^1/_2$—$1^0/_0$ Ätzammoniak) angewendet, so tritt das Maximum im Orange stärker hervor (die Mitte des Maximums auf dem photographischen Spectrumbilde liegt bei $\lambda = 623\,\mu\mu$ Wellenlänge). Jedoch ist eine schwache sensibilisierende Wirkung für die gesammten weniger brechbaren Strahlen bis über *A* bemerkbar, was besonders bei Anwendung gelber Schirme (zum Beispiel Chrysoïdinlösung) hervortritt; die Partie von *D* bis *C* (oder *B*) prägt sich besonders deutlich aus, dagegen ist die Wirkung im äusseren Roth schwächer (die Wirkung dieses Farbstoffes bei kürzerer und längerer Belichtung zeigt Curve 3). Natürlich verhalten sich andere Handelssorten des nach dem «Nitrobenzolverfahren» hergestellten Indulins im Spectrographen ganz analog. Immer tritt das charakteristische Maximum zwischen *C* und *D* auf[2]).

Ich verdanke eine andere Sorte eines Violanilin der Freundlichkeit des Herrn Dr. Kalle in Bieberich. Das Präparat war hergestellt durch Einwirkung von Nitrobenzol, Anilin, salzsaurem Anilin und Eisenchlorür oder Zinnchlorür. Das entstehende Spiritus-Nigrosin wurde sulfoniert und je nach der gewünschten Blaustich-Nuance mit Abfalls-Anilinblau gebläut (welches bei der Blaufabrication in dem überschüssigen salzsauren Anilin gelöst bleibt, mit viel Wasser gefällt und sulfoniert wird); es liegt in diesem Falle also ein Farbstoffgemenge vor. Im Übrigen ist die Beschreibung der sensibilisierenden Wirkung dieses Farbstoffes durch meine frühere Beschreibung des Bleu Coupier vorweggenommen.

Nigrosine (wasserlöslich) aus der Anilinfarbenfabrik der «Société anonyme des matières colorantes» in Paris (Depôt bei W. Neuber in Wien) verhält sich ähnlich den beschriebenen Farbstoffen.

3. Indulin aus Nitrophenol und salzsaurem Anilin, von Dr. Joh. Walter dargestellt, ist ein in Alkohol löslicher Farbstoff, welcher als Bad von 10—12 cm^3 der Alkohol-Lösung (1 : 400) und 100 cm^3 Wasser angewendet wurde. Dieser Farbstoff vermindert die Gesammtempfindlichkeit des Bromsilbers, gibt aber bei genügend langer Belichtung eine schwache Wirkung von Grün bis ins äusserste Roth. Bei dieser Sorte bemerkt man jedoch eine schwache Steigerung dieser sensibilisierenden Wirkung gegen das rothe Ende (*a*—*A*), während die sub 1 beschriebene Indulinsorte dem Bromsilber eine gegen das rothe Ende abnehmende Empfindlichkeit ertheilt.

4. Echtblau aus der Anilinfarbenfabrik von Meister, Lucius und Brünning in Höchst a. M. gehört (nach einer freundlichen Mittheilung der Direction der genannten Fabrik) gleichfalls zu den Indulinen. Es kommt «wasserlöslich» und «spirituslöslich» in den Handel, in je zweierlei Nuancen (Echtblau *R* und 3*R*). Das wasserlösliche Echtblau enthält die sulfosauren Salze des Farbstoffes, sie zersetzen sich nicht mit Ammoniak, sondern werden bloss mehr rothviolett. Die alkohollöslichen Sorten trüben sich bald mit Ammoniak und scheiden Flocken aus. Die wässerig-ammoniakalischen Lösungen von Echtblau sensibilisieren für Grün bis Gelb. Das breite (nicht immer deutliche) Maximum der Sensibilisierung liegt zwischen *E* und *D*. Eine schwache Wirkung erstreckt sich (immer schwächer werdend) bis ins Roth.

Ähnlich verhält sich «wasserlösliches Induline *B*» aus der französischen Anilinfarbenfabrik der «Société anonyme» (bezogen durch W. Neuber, Wien). Neben der Sensibilisierung im Grün tritt hiermit ein schwächeres undeutliches Maximum im Orange ($D\,{}^1/_2\,C$) auf (Curve 5). Das deutliche Maximum im Orange, welches Bleu Coupier charakterisiert, fehlt bei diesen Indulinesorten. Das «Induline *B*» scheint jedoch sozusagen der Übergang zwischen «Echtblau» und «Bleu Coupier» zu sein.

---

[1]) Vergl. pag. 1 dieser Abhandlungen.

[2]) Bei reichlicher Belichtung verbreitet sich das Maximum und verschwimmt mit dem Maximum im Grün.

Galleïn.

Das Galleïn, welches durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Pyrogallol erhalten wird und als violetter Farbstoff in den Handel kommt, ist ein guter Sensibilisator für Grün und Gelb (bis Orange). Mann kann ihn in heissem Alkohol (1 : 1000) auflösen und dann zu 100 cm^3 Wasser 2 — 10 cm^3 dieser Lösung hinzufügen, nebst etwas Ammoniak. Die violettrothe Lösung, welche sehr unbeständig ist, dient zum Baden von Bromsilbergelatineplatten. Diese zeigen dann schon bei kurzer Belichtung ein kräftiges Maximum der Sensibilisierung zwischen E und D und bei längerer Belichtung erstreckt sich die Wirkung schwächer bis C (s. Curve 4).

Mit kohlensaurem Ammoniak, Natriumbicarbonat etc. wird die Galleïnlösung mehr kirschroth, tingiert besser, kann verdünnter angewendet werden und wirkt nicht unähnlich der vorigen Lösung; jedoch tritt das Maximum im Grün schmäler und schwächer, als bei Anwendung der ammoniakalischen Lösung hervor. Leider sind die alkalischen Galleïnpräparate unbeständig.

Verschiedene grüne Farben.

Einige grüne Farben, welche nicht in den Handel kommen und mir von Herrn Dr. Joh. Walter freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, sensibilisierten das Bromsilber für Roth. Das «Grün aus Toluylaldehyd und Dimethylanilin» (Concentration 1 : 13000 nebst etwas Ammoniak) gab bei 30—150 Secunden Belichtung ein starkes, schmales Sensibilisierungsmaximum bei C bis B. Ähnlich verhielt sich «Grün aus Methylsalicylaldehyd und Dimethylanilin». Eine ganz schwache Wirkung äusserte «Grün aus Benzaldehyd und Methylamylanilin», welches der Gesammtempfindlichkeit sehr schadete, desgleichen «Grün aus Methyldiphenylamin und Benzoltrichlorid». In der Anwendung dieser Farbstoffe als Sensibilisatoren ersehe ich keine solchen Vortheile, dass ihre Anwendung zu empfehlen wäre.

Verschiedene orangerothe und orangegelbe Farbstoffe.

Von der grossen Anzahl der orangefarbigen Pigmente, welche ich spectrographisch auf ihr Sensibilisierungsvermögen untersuchte, übte ein grosser Theil eine schwache, jedoch immerhin erkennbare Wirkung auf die Steigerung der photographischen Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine für Grün. Oft liess sich nur eine mässige Verlängerung des photographischen Spectrumbildes gegen Grün erkennen, mitunter trat ein mehr oder weniger deutliches Maximum der Sensibilisierung zwischen E und D auf.

Ich begnüge mich, die schwachen Grün-Sensibilisatoren einfach aufzuzählen: Binitrofluoresceïn, Tetranitrofluoresceïn, Chlornaphtalinsäure[1]), Nitrobenzylfluoresceïn[2]). Monobromfluoresceïn wirkt viel schlechter als Tetrabromfluoresceïn (d. i. Eosin).

Verschiedene orangegelbe oder orangerothe Farbstoffe zeigten als Zusatz zu der Bromsilbergelatine geringe Wirkung, zum Beispiel: Toluidinsulfosäure diazotiert mit β-Naphtol, dasselbe mit α-Naphtol, Sulfanilsäure mit α-Naphtylamin; ferner Chrysoïdine aus: *m*-Phenylendiamin + *o*-Toluidin, *m*-Amidobenzoesäure diazotiert + Resorcin, *m*-Toluylendiamin + *o*-Toluïdin. Etwas besser verhielt sich das Orange aus Diazoparanitrobenzol und Resorcin, welches ein schwaches Sensibilisierungsmaximum zwischen $E\,^1/_2 D$ bewirkte, ohne jedoch die Eosinfarben an sensibilisierender Wirkung irgendwie zu erreichen.

---

[1]) Nach Fehling's «Neues Handwörterbuch der Chemie», Bd. IV, pag. 635 dargestellt.
[2]) Wirkt nicht besser, sondern schwächer als Benzylfluoresceïn (das Crysolin [Monnet] des Handels).

Diazoresorufin.

Dieser rothe, schön fluorescierende Farbstoff äussert eine sensibilisierende Wirkung für Grün, Gelb und bei längerer Wirkung bis Orange. Diese Eigenschaft haben Dr. Mallmann und Scolik beim Photographieren von Farbentafeln bemerkt. Spectrographisch war der Farbstoff noch nicht untersucht. Ich wendete ihn als Bad 1 : 15000 bis 1 : 20000 nebst geringem Ammoniakzusatz an. Die damit gefärbte Bromsilbergelatine ist empfindlich von E bis $D\,{}^{3}/_{4}\,C$; dieses deutliche Band der Sensibilisierung lässt in der Regel zwei Maxima deutlich erkennen: eines im Grün ($\lambda = 560$), das andere im Orange ($\lambda = 614$). Bei längerer Belichtung schliesst sich daran eine schwächere Wirkung bis gegen B.

Die Ähnlichkeit der Sensibilisierung mit der Absorption dieses Farbstoffes, bei welch letzterer auch zwei Streifen im Grün und Gelb auftreten, ist beachtenswert (vergl. die Tabelle auf pag. 50).

Ferner ist der Umstand interessant, dass Bleu Coupier eine ähnliche Wirkung auf Bromsilbergelatine äussert. Bei flüchtiger Betrachtung sind die Spectrumbilder auf Bromsilber, welches mit Diazoresorufin gefärbt ist und solchem, welches mit Bleu Coupier gefärbt ist, unter Umständen sehr ähnlich; jedoch gelingt bei etwas sorgfältigerer Untersuchung immer deren Unterscheidung.

Azoblau.

Unter dem Namen Azoblau kommen die verschiedenartigsten Farben in den Handel, welche in der Darstellung, Zusammensetzung und den Eigenschaften nicht die geringste Ähnlichkeit haben.

Azoblau aus der Farbenfabrik in Elberfeld ist ein violetter Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Tetrazoditolyl auf α-Naphtolsulfosäure dargestellt wird. Mit Ammoniak wird er mehr röthlich; er wirkt aber auch ohne Ammoniak sensibilisierend. Dieses Azoblau steigert die Empfindlichkeit für Grün und Gelb; bei längerer Belichtung erstreckt sich die Wirkung bis ins Roth.

Azoblau nach Nietzky wirkt auf Bromsilber ähnlich[1]) und scheint mir keine besonderen Vortheile als Sensibilisator zu besitzen. Azoblau aus der Farbenfabrik von Meister, Lucius und Brünning erhöht die relative Empfindlichkeit für Grün und Gelb, weniger für Roth.

Es würde zu viel Raum in Anspruch nehmen, die kleinen Verschiedenheiten im Verhalten der mit den verschiedenen Azoblau-Sorten gefärbten Bromsilbergelatine gegenüber dem Sonnenspectrum zu erörtern, da kein besonderes theoretisches oder praktisches Interesse hiebei vorliegt.

Indophenol, Anthracenblau, Naphtolgrün.

Diese Farbstoffe sind mehr oder weniger schwache Sensibilisatoren für die weniger brechbaren Strahlen. Indophenol wirkt im Vergleich mit Bleu Coupier und Cyanin sehr schlecht. Naphtolgrün (aus der Gans'schen Anilinfarbenfabrik in Frankfurt a. M.) zeigt ebensowenig wie Indophenol eine kräftige Sensibilisierung. Anthracenblau (mit Ammoniak) gibt eine etwas bessere Wirkung im Roth.

Über die Einwirkung von Bromkalium auf gefärbtes (sensibilisiertes) Bromsilber.

Bekanntlich verzögert die Anwesenheit von Bromkalium oder einem anderen löslichen Bromid in photographischen Bromsilberschichten die Entstehung des Lichtbildes, begünstigt aber die Reinheit und

---

[1]) Über die Darstellung dieses Farbstoffes, welcher sich nicht im Handel befindet, s. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 17. Jahrgang, pag. 344.

Klarheit des Bildes auf Kosten der Lichtempfindlichkeit. Reine Bromsilbergelatine (ohne Farbstoffzusatz) wird insbesondere in der Empfindlichkeit gegen jene Lichtstrahlen geschädigt, gegen welche es an und für sich weniger lichtempfindlich ist, das ist gegen die weniger brechbaren Strahlen (Grün, Gelb, Roth) und die äusseren ultravioletten Strahlen; das Spectrumbild erscheint demzufolge beiderseits verkürzt und die Maximalwirkungen treten besonders deutlich hervor.

Ganz ähnlich verhält sich Bromsilber, welches mit Farbstoffen sensibilisiert ist. Fügt man den Farbstoffbädern (Eosin, Erythrosin, Cyanin etc.) eine kleine Menge Bromkalium zu, badet die Bromsilberplatten und prüft sie dann im Spectrographen auf ihre Farbenempfindlichkeit, so bemerkt man, dass die sensibilisierende photographische Wirkung vermindert wurde. Immer werden die Stellen der schwächsten Wirkung zuerst geschädigt, zum Beispiel wird die Minimumwirkung bei Cyaninplatten bei E im Grün, welche die Maximalwirkungen im Blau und Orange verbindet, zuerst unterdrückt. Dadurch werden die Sensibilisierungsmaxima in schmälere, kräftigere Streifen aufgelöst, welche präciser hervortreten. Schon 1—2 Tropfen Bromkaliumlösung auf 100 cm^3 des Farbstoffbades, worin die Bromsilbergelatineplatten gebadet werden, üben einen merklichen Einfluss aus; ein so geringer Zusatz kann mitunter bei schleierigen Platten von Vortheil sein. Wo es sich aber um möglichst vollständige Wiedergabe auch ganz schwacher Lichtwirkungen handelt, soll kein Bromkalium hinzugefügt werden.

Es ist noch zu erwähnen, dass das Bromkalium stets die Reduction des Bromsilbers erschwert und zwar sowohl die Reduction durch das Licht als durch den Entwickler; deshalb wirkt er auch verzögernd, wenn er dem Pyrogallus-Entwickler oder Eisenoxalat-Entwickler hinzugefügt wird. Beim Photographieren sehr intensiver Lichtquellen ist dieser Zusatz von Vortheil.

Über den Zusammenhang der Absorption der Farbstoffe und deren photographischer sensibilisierender Wirkung.

In einer früheren Abhandlung[1]) hatte ich den Zusammenhang der Absorption der Farbstoffe mit dem Sensibilisierungsmaximum auf Bromsilber erörtert, die Wellenlänge der am stärksten absorbierten Lichtstrahlen in gefärbten Gelatinefolien und anderseits die Wellenlänge der am stärksten in der Region der Sensibilisierung photographisch wirksamen Strahlen angegeben und die Verschiebung des Sensibilisierungsmaximums gegen Roth zu mit thunlicher Genauigkeit bestimmt.

Ich untersuchte noch einige andere Farbstoffe, welche ausgeprägte Sensibilisierungsmaxima auf Bromsilbergelatine bewirkten, in derselben Richtung. Namentlich bei Bleu Coupier und Diazoresorufin, welche zwei Absorptionsbänder zeigen, finden sich zwei mehr oder weniger deutliche Sensibilisierungsbänder im Spectrumbilde auf der damit gefärbten Bromsilbergelatine wieder und jedes derselben ist nach der schon in der früheren Abhandlung (s. pag. 20 und 35) erwähnten Regel gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums verschoben.

Diese Ergebnisse zeigen also, dass die genannten Farbstoffe nach denselben Verhältnissen das Bromsilber für die weniger brechbaren Strahlen sensibilisieren, wie die von mir in früheren Jahren untersuchten. Auch die Verschiebung der Sensibilisierungsmaxima, welche mit der Absorption correspondieren, bewegt sich in denselben Grenzen, wie ich damals angegeben habe.

Man bemerkt sowohl bei Bleu Coupier als Diazoresorufin zwei mehr oder weniger deutliche Maxima im Orange und im Grün und daran anschliessend eine schwächere Wirkung bis ins Roth. Da das eine der so wirkenden Pigmente feurig roth, das andere unbestimmt blauviolett ist, so ist dies ein neuer Beweis für die (übrigens von Niemandem angefochtene) Behauptung, dass die physiologische Eigenfarbe eines Körpers unmittelbar mit den Sensibilisierungserscheinungen im Spectrum nichts gemein hat. In

[1]) Vergl. pag. 26 dieser Abhandlungen.

diesem Falle tritt auch der Zusammenhang der Sensibilisierung mit der Absorption wieder deutlich hervor, indem die beiden genannten Farbstoffe zwei Absorptionsbänder besitzen und dementsprechend zwei Sensibilisierungsmaxima geben. In jedem Falle tritt die Verschiebung der Sensibilisierung nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums auf und Bleu Coupier, dessen Absorptionsstreifen weiter gegen Orange liegt als der entsprechende des Diazoresorufin, bewirkt auch die Lage des Sensibili-

Angewandte Farbstoffe	Mitte des Maximums der Absorption des Farbstoffes in gefärbten Gelatinefolien	Mitte des Maximums der photographischen Sensibilisierung auf gefärbter Bromsilbergelatine	Differenz des Absorptionsmaximums in der Gelatine und des Sensibilisierungsmaximums des gefärbten Bromsilbers
	in Milliontel-Millimeter Wellenlänge		
Bleu Coupier	gibt zwei Absorptionsbänder: 1. ein kräftiges im Orangeroth bei $\lambda = 586$ und 2. ein schwächeres im Grün	gibt zwei Sensibilisierungsbänder: 1. eines im Orangeroth bei $\lambda = 623$ und 2. ein schwächeres breites Sensibilisierungsband im Grün	$d = 37$
Diazoresorufin	gibt zwei Absorptionsbänder: 1. eines im Orangegelb bei $\lambda = 589$ und 2. eines im Grün bei $\lambda = 544$	gibt zwei Sensibilisierungsbänder: 1. eines im Orange bei $\lambda = 614$ und 2. eines im Grün bei $\lambda = 560$	$d_1 = 25$ $d_2 = 16$
Grün aus Methylsalicylaldehyd und Dimethylanilin	gibt ein Absorptionsband im Roth bei $\lambda = 633$	gibt ein Sensibilisierungsband im Roth bei $\lambda = 660$	$d = 27$
Orseilline	gibt ein breites kräftiges Absorptionsband im Grün und Gelbgrün; anschliessend eine schwache Absorption bis gegen Roth; ungefähr bei $\lambda = 580$ bis 590	gibt ein breites Sensibilisierungsband, kräftig von Grün bis Gelb; grenzt gegen Roth ungefähr bei $\lambda = 613$	$d = 23$ bis 33 (? unsicher)

sierungsmaximums weiter gegen Orange. Daran lassen sich die Sensibilisierungsspectren beider Farbstoffe bei sorgfältigerer Untersuchung unterscheiden und ferner an der stärkeren Sensibilisierung, welche Bleu Coupier für die rothen Strahlen von *C* bis *A* erzeugt.

Es wäre noch eine andere Analogie der Sensibilisierungsstreifen mit den Absorptionsstreifen zu erwähnen. In beiden Fällen ändert sich die Breite und der Verlauf der Curve, welche die betreffende Wirkung ausdrückt, mit der Concentration.

Die meisten Sensibilisierungsstreifen der Farbstoffe auf Bromsilber treten bei sehr bedeutender Verdünnung (zum Beispiel unter $^1/_{100000}$) als schwache Schatten auf. Bei steigender Concentration werden

die Sensibilisierungsstreifen kräftiger und erheben sich in der Regel zu einem mehr oder weniger deutlichen Maximum, welches eine constante Lage im Spectrum hat. Bei noch stärkerer Concentration äussern die überschüssigen Farbstoffmengen eine schädliche Wirkung auf die quantitative Gesammtempfindlichkeit des gefärbten Bromsilbers und bei bedeutendem Farbstoffgehalt kann sogar (wie zuerst H. W. Vogel zeigte und ich vollinhaltlich bestätigen kann) die Empfindlichkeit sehr herabgedrückt werden; es treten Nebenerscheinungen auf, gewisse Spectralbezirke werden unterdrückt und der Effect des Farbstoffzusatzes kommt dem eines farbigen Schirmes nahe und wird noch verschlimmert durch den schädlichen Einfluss, den die meisten Farben (sowie zahlreiche andere Salze) auf die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers äussern, sobald ihre Quantität eine gewisse Grenze überschreitet, so dass die Sensibilisierungsbänder sogar wieder schmäler werden können.

Die Grenze der Concentration, innerhalb welcher die Farbstoffe am günstigsten sensibilisierend wirken, ist je nach der Natur und tingierenden Kraft der Farbstoffe variabel. Bei Eosin ist die Wirkung bei grosser Verdünnung (ungefähr 1:30000 bis 1:50000) am besten; auch das stark tingierende Benzopurpurin und Congo muss verdünnt angewendet werden. Die Induline, sowie Coeruleïn können ohne Schaden viel stärker angewendet werden und den besten Effect erzielt man sogar bei einer mehrmals stärkeren Concentration.

Für jeden Farbstoff muss die beste Concentration der Sensibilisierungsbäder experimentell ausgemittelt werden.

Verhalten von Bromsilbergelatine (ohne Farbstoffzusatz) gegen das Sonnenspectrum.

Es ist bekannt, dass Bromsilbergelatine für Ultraviolett, Violett und Blau höchst lichtempfindlich ist, dass aber von Blaugrün gegen Gelb und Roth die Lichtempfindlichkeit sehr stark abnimmt. In der Regel lässt sich auf gewöhnlichen (nicht mit Farbstoffen versetzten) Bromsilbergelatineplatten das Sonnenspectrum nicht über die Fraunhofer'sche Linie *C* deutlich photographieren. Es gelangen nämlich durch die mehrfache Reflexion von den Prismenflächen (in meinem Apparate von drei Prismen) solche Massen diffuses Licht in den Apparat, dass man bei längerer Belichtung eine gleichmässige Schwärzung der ganzen Bildfläche erhält. Man kann also nicht solange belichten, bis das Orange und Roth kräftig genug gewirkt haben, da früher das diffuse weisse (respective das sehr wirksame blaue) Licht eine totale Zersetzung bewirken. Schliesst man jedoch die Hauptmassen von blauen und violetten Strahlen aus, indem man vor dem Spalt des Spectralapparates gelbe oder rothe Gläser anbringt, so erhält man gute photographische Spectrumbilder, welche bis ins Roth hineinreichen; ja Draper konnte hinter rothen Gläsern auf Bromsilbergelatine, welche keinen Farbstoff als Sensibilisator enthielt, sogar das Infraroth photographieren.

Ich fand Chrysoïdinschirme als sehr gut geeignet, das Blau zu unterdrücken. Eine alkoholische (oder wässerige) Lösung, 1:10000 bis 16000 in einer Wanne von 11 *mm* (unmittelbar vor dem Spalte), unterdrückt die Strahlen von *F* bis *G*; in grösserer Concentration sogar von *E* bis nahe zu *H*. Von *E* an geht das Licht wenig geschwächt bis zum äussersten Roth durch; desgleichen wird das Ultraviolett nur schwach gedämpft.

Hinter gelben Schirmen lässt sich die Lichtempfindlichkeit der Bromsilbergelatine bis ins Roth leicht verfolgen. Die mit geeigneten Farbstoffen sensibilisierten Platten sind jedoch an Lichtempfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen den gewöhnlichen Platten weitaus überlegen.

Spectrographische Untersuchung von Normal-Lichtquellen und die Brauchbarkeit der letzteren zu photochemischen Messungen der Lichtempfindlichkeit.

Von

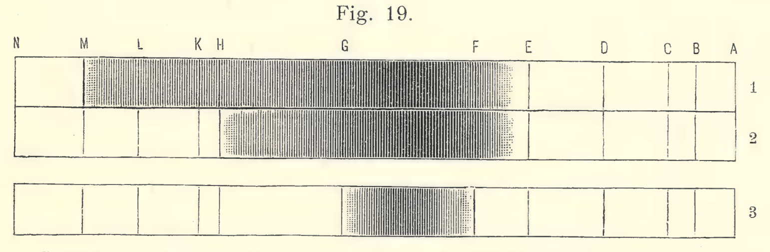
J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 23. April 1885.)

Zur Photometrie der optischen Helligkeit verschiedener Lichtquellen schlug Hefner-Altenek und nach ihm Siemens eine Flamme von Amylacetat von einer Flammenhöhe von 40 *mm* und einem Baumwolldocht von 8 *mm* Durchmesser[1]) vor, welche ein sehr regelmässiges und constantes Licht gibt. Abney[2]) und V. Schumann[3]) empfehlen diese Lichtquelle auch zur Bestimmung der photographischen Empfindlichkeit verschiedener Präparate, das heisst zur «Sensitometrie».

Um die Brauchbarkeit des in einer Lampe brennenden Amylacetat zu photochemischen Zwecken zu untersuchen, photographierte ich das Spectrum desselben in meinem grossen Steinheil'schen Glas-Spectrographen und verglich die Intensität der einzelnen Theile dieses Spectrums mit derjenigen des Sonnenlichtes und anderer Normallichtquellen, welche in der Photographie gebräuchlich sind, namentlich dem Kerzenlicht, dem blau phosphorescierenden Schwefelcalcium und dem Magnesiumlicht.

Fig. 19.



1. Spectrum des Sonnenlichtes, auf Bromsilbergelatine photographiert. — 2. Spectrum des brennenden Amylacetates, auf Bromsilbergelatine photographiert. — 3. Spectrum des blau phosphorescierenden Schwefelcalcium.

Die photographischen Aufnahmen zeigen die in Fig. 19 abgebildeten Resultate, wenn die Intensität der Wirkung im Blau gleich stark ist. Nr. 1 in Fig. 19 zeigt das Bild des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatine, welches das Maximum der Wirkung in meinem Spectrographen bei $G\,^1/_2\,F$ hat. Die Wirkung erstreckt sich noch kräftig, aber allmählich abnehmend weit über das sichtbare Violett hinaus ins Ultraviolett gegen *M*.

Nr. 2 stellt das Spectrumbild des brennenden Amylacetat vor. Dieses erstreckt sich nicht so weit ins Ultraviolett, ja ist sogar im sichtbaren Violett (*G* bis *H*) schon sehr schwach. Das Maximum der

[1]) Elektrotechnische Zeitschrift, Bd. V, pag. 20.
[2]) Photographic News, 1884, pag. 787.
[3]) Photographisches Wochenblatt, 1885, pag. 34.

Wirkung liegt weiter gegen Hellblau, viel näher gegen F als im vorigen Falle. Bei längerer Belichtung wächst die Intensität des Spectrumbildes des Amylacetat bei F und weiter gegen Grün bedeutend an Intensität, jedoch bleibt die Wirkung im Violett und Ultraviolett immer relativ sehr schwach, was mit Schumann's Angaben übereinstimmt.

Daraus geht hervor, dass das brennende Amylacetat relativ sehr arm an violetten und ultravioletten Strahlen (im Vergleiche mit dem Sonnenlichte) ist und dass die relative Helligkeit im Blau sehr überwiegt. Sehr stark ist auch die Helligkeit im Grün, Gelb und Roth; jedoch wirken diese Farben auf ungefärbtes Bromsilber nur wenig ein und deshalb fehlt hier die Wirkung, welche bei gefärbtem Bromsilber aber sehr stark ersichtlich ist[1]).

Die Photographie des Spectrums einer gewöhnlichen leuchtenden Gasflamme gleicht sehr derjenigen des Amylacetat; es zeigt jedoch eine etwas grössere relative Helligkeit im Violett.

Diese Ergebnisse bestätigen die Untersuchungen von Crova[2]), Pickering[3]) u. A., welche die optische Helligkeit des leuchtenden Theiles der Flammenspectra mittelst der quantitativen Spectralanalyse untersucht hatten, worüber ich schon an einem anderen Orte ausführlich berichtete[4]).

Es kommt noch das blaue Phosphorescenzlicht von Schwefelcalcium («Balmain's leuchtende Farbe») in Betracht, welches von Warnerke als Normallicht vorgeschlagen und seitdem zur Empfindlichkeitsbestimmung photographischer Platten mittelst «Warnerke's Sensitometer» vielfach praktisch verwendet wird[5]). Nr. 3 in Fig. 19 zeigt das ganze sichtbare Spectrum des phosphorescierenden Schwefelcalcium. Es beschränkt sich auf ein schmales Band zwischen G und F im Blau, welches gegen Violett und Grün verschwindet. Abney[6]), welcher auch dieses Spectrum untersucht hatte, bemerkte noch ein zweites, viel schwächeres Band von E bis C; jedoch V. Schumann[7]), welcher sich mit demselben Gegenstande beschäftigte, konnte, so wenig wie ich selbst, ein Auftreten von Gelb oder Roth in dem genannten Phosphorescenzspectrum bemerken.

Es fragt sich nun: Sind die Empfindlichkeitsverhältnisse mehrerer lichtempfindlicher Präparate constant, sobald man sie bei verschiedenen Lichtquellen bestimmt?

Darüber liegen vereinzelte Angaben vor: Abney[8]) fand, dass Bromsilbergelatineplatten beim blauen Phosphorescenzlicht in Warnerke's Sensitometer viel empfindlicher als nasse Jodbromcollodionplatten erscheinen, während die Differenz bei Tageslicht oder Gaslicht nicht so gross ist. Pickering[9]) untersuchte 15 verschiedene «Bromsilbergelatineplatten» des Handels, welche entweder reines Bromsilber oder Bromsilber neben Jodsilber und Chlorsilber enthielten. Es schwankte das Verhältnis der Lichtempfindlichkeit je nach der verwendeten Lichtquelle bedeutend. Zum Beispiel wiesen einige Platten, welche bei Gaslicht gleich empfindlich waren, bei Tageslicht eine 2—30fache Verschiedenheit der Empfindlichkeit auf. Ich dehnte meine photometrischen Versuche auf Bromsilber-, Jodbromsilber-, Chlorsilbergelatine-Emulsion, nasses Jodbromcollodion und gefärbte (eosinhältige) Bromsilbergelatine-Emulsion aus und bezog Tageslicht, Gaslicht, Hefner-Altenek's Amylacetatlicht, Warnerke's blaues Phosphorescenz-Normallicht und Magnesiumlicht in meine Untersuchungen ein.

---

[1]) Vergl. pag. 1 dieser Abhandlungen.
[2]) Beiblätter zu den Annal. d. Physik u. Chemie, Bd. II, pag. 655.
[3]) Ibid., Bd. IV, pag. 728.
[4]) Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 1884, I. Theil, pag. 102.
[5]) Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 1884, I. Theil, pag. 201 und III. Theil, 9. Heft.
[6]) Photographic News, 1882, pag. 230.
[7]) Photographisches Wochenblatt, 1885, pag. 35.
[8]) Photographic News, 1882, pag. 230. S. auch Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 1885, II. Theil, pag. 42.
[9]) Photographic Journ., 1885, pag. 71.

Die Resultate sind übersichtlich in nachstehender Tabelle geordnet. In derselben ist das Verhältnis der Lichtempfindlichkeit einer reinen Bromsilbergelatineplatte zur Lichtempfindlichkeit verschiedener Jodbromsilber-, Chlorsilber- und Eosin-Bromsilberschichten angegeben und dabei die Empfindlichkeit des Bromsilbers gegen Tageslicht als Einheit angenommen. Selbstverständlich sind in allen Fällen Hervorrufungsbilder gemeint, nämlich bei Gelatine-Emulsionen alkalische Entwickler, beim nassen Jodbromcollodion aber saurer Eisenvitriol-Entwickler, wie sie in der Praxis gebräuchlich sind.

Die Lichtempfindlichkeit von	verhält sich zu der Lichtempfindlichkeit von	wie	für die Lichtquelle
Bromsilbergelatine	nassem Jodbromcollodion . . .	$1 : {}^1/_3$	Tageslicht
	„ „ . . .	$1 : {}^1/_{10}$	blaues Phosphorescenzlicht
	„ „ . . .	$1 : {}^1/_4$	Amylacetatlicht
	Chlorsilbergelatine	$1 : {}^3/_4$ bis ${}^1/_7$	Tageslicht
	„	$1 : {}^1/_{10}$ bis ${}^1/_{50}$	Amylacetatlicht
	„	$1 : {}^3/_4$ bis 1	Magnesiumlicht
	eosinhältiger Bromsilbergelatine .	$1 : {}^1/_3$ bis ${}^9/_{10}$	Tageslicht
	„ „ .	1 : 1 bis 3	Amylacetatlicht
	„ „ .	1 : 10 bis 60	Natriumlicht[1])
	„ „ .	$1 : {}^1/_5$ bis ${}^1/_3$	blaues Phosphorescenzlicht
	Jodbromsilbergelatine (d. i. fertige Bromsilbergelatine mit 10 bis 20% Jodsilbergelatine gemischt)	$1 : {}^1/_2$ bis ${}^1/_3$	Tageslicht
	„ „ „	$1 : 1{}^1/_2$ bis 2	blaues Phosphorescenzlicht

Daraus folgt deutlich, dass das Verhältnis der Empfindlichkeit verschiedener lichtempfindlicher Substanzen sehr bedeutend schwankt, je nach der Qualität der Lichtquelle. Diese Schwankungen sind so bedeutend, dass sie beim ungefärbten Bromsilber und beim eosinhältigen Bromsilber das 100fache ausmachen können, je nachdem man sie bei Tageslicht oder gelbem Natriumlicht prüft. Bei Brom- und Chlorsilbergelatine schwankt zum Beispiel das Verhältnis der Empfindlichkeit beider um das 10fache, bei Bromsilber- und Jodbromsilbergelatine um das 2—4fache, je nachdem man bei Tageslicht oder bei Amylacetatlicht (oder was ungefähr dasselbe ist, bei Gas- oder Kerzenlicht) die sensitometrische Vergleichung vornimmt.

Der Schlüssel zu dieser Erscheinung liegt selbstverständlich in der verschiedenen Farbenempfindlichkeit der einzelnen photographischen Präparate; so zum Beispiel hat Chlorsilbergelatine das Maximum der Lichtempfindlichkeit für die Grenze des sichtbaren und Ultraviolett, Bromsilbergelatine für Hellblau (vergl. pag. 7 und 10 dieser Abhandlungen); nasses Jodbromcollodion liegt zwischen beiden. Wenn nun auch die Spectra der verschiedenen Lichtquellen eine abweichende Helligkeit in den verschiedenen farbigen Theilen ihres Spectrums zeigen, so müssen wohl bedeutende Schwankungen im Verhältnis der Lichtempfindlichkeit auftreten.

[1]) Eine nicht leuchtende Gasflamme, in welche Chlornatrium eingeführt wurde.

Weiters folgt daraus, dass weder die sensitometrischen Bestimmungen bei Gas- oder Amylacetatlicht, noch jene bei blauem Phosphorescenz- oder bei Magnesiumlicht auch für Tageslicht Geltung haben. In einigen Fällen nähern sich die Resultate des Amylacetatlichtes mehr dem Tageslicht als das Phosphorescenzlicht, in anderen Fällen aber nicht; arbeitet man dagegen mit ein und derselben Silberverbindung (zum Beispiel Bromsilber) in verschiedenen molecularen Zuständen von verschiedenen Lichtempfindlichkeitsgraden[1]), so sind die Resultate nicht so abweichend. Wenn die Empfindlichkeit einer durch Digestion «gereiften» Bromsilbergelatine bei der Probe in Warnerke's Sensitometer (Phosphorescenzlicht) sich als zweimal so empfindlich als vor dem «Reifen» erwies, so fand ich ungefähr dasselbe Resultat bei Tageslicht. Für solche Fälle wird sich der Gebrauch von Warnerke's Sensitometer oder anderen derartigen Instrumenten noch immer empfehlen, wenn es sich um keine absolut genauen Zahlen handelt.

---

[1]) Zum Beispiel Bromsilbergelatine, welche durch längere Digestion immer mehr und mehr lichtempfindlich gemacht wird (sogenanntes «Reifen»).

Photometrische Versuche über die sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen.

Von

J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 17. December 1885.)

In einer vorhergehenden Abhandlung[1]) habe ich durch eine Anzahl photometrischer Messungen gezeigt, dass das Verhältnis der Lichtempfindlichkeit verschiedener Substanzen sehr bedeutend schwankt, je nach der Qualität der Lichtquelle. Damals bestimmte ich insbesondere die Schwankungen der relativen Lichtempfindlichkeit von Bromsilbergelatine, Chlorsilbergelatine und Jodbromcollodion gegenüber dem Tageslicht, Lampenlicht, Magnesiumlicht und Phosphorescenzlicht.

Später versuchte ich festzustellen, inwieweit die relative Lichtempfindlichkeit von Bromsilber- und Chlorsilbergelatine gegenüber verschiedenen Lichtquellen beeinflusst wird nach ihrer Sensibilisierung durch verschiedene Farbstoffe; da diese Resultate sowohl zur Charakteristik der Lichtquelle als der lichtempfindlichen Substanz dienen, so stellte ich diese Verhältnisse ziffermässig fest.

Ich benützte Chlorsilbergelatine[2]) mit Eisenoxalat- oder Eisencitrat-Entwicklung[3]), ferner Bromsilbergelatine mit alkalischem Pyrogallol-Entwickler; beide wurden mit verschiedenen Farbstofflösungen (ungefähr 1:20000) gebadet und dadurch für die weniger brechbaren Strahlen sensibilisiert. Als Lichtquelle diente Tageslicht und Gaslicht (Argandbrenner). Zu den photometrischen Messungen wurde Warnerke's Sensitometer[4]) verwendet. Die relative Lichtempfindlichkeit der Präparate war die folgende:

Bei Gaslicht (10 Minuten Belichtung):

Lichtempfindlichkeit von gewöhnlicher Chlorsilbergelatine	. . . . . =	1
„ „ Chlorsilbergelatine + 0·02 % Eosin	. . . . . =	1·3
„ „ „ + 0·08 „ Eosin	. . . . . =	1·7 bis 2·1
„ „ „ + 0·02 „ Cyanin	. . . . =	1·7

[1]) Vergl. pag. 52 dieser Abhandlungen.

[2]) Vergl. Eder und Pizzighelli: «Photochemie des Chlorsilbers», Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, Jännerheft 1881, worin der von den Autoren erfundene photographische Process kurz beschrieben ist. — Ausführlicheres s. Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 1885, III. Theil.

[3]) Das ist eine Mischung von Kaliumoxalat oder Ammoniumcitrat mit Eisenvitriollösung.

[4]) Die Beschreibung dieses Instrumentes s. Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 1885, III. Theil. — Die blau phosphorescierende Tafel des Sensitometers wurde bei diesen Versuchen entfernt und das Instrument gegen das Gaslicht gehalten.

Lichtempfindlichkeit von Bromsilbergelatine . . . . = 50
„ „ „ + 0·03 % Eosin . . . . . = 60 bis 120
„ „ „ + 0·02 „ Cyanin . . . . = 45 bis 55

Bei Tageslicht:

Lichtempfindlichkeit von gewöhnlicher Chlorsilbergelatine . . . . . = 1 [1])
„ „ Chlorsilbergelatine + 0·02 % Eosin . . . . . = 0·3
„ „ „ + 0·08 „ Eosin . . . . . = 0·6 bis 1
„ „ „ + 0·02 „ Cyanin . . . . = 0·3 bis 0·5
„ „ Bromsilbergelatine . . . . = 5
„ „ „ + 0·03 % Eosin . . . . . = 4 bis 5
„ „ „ + 0·02 „ Cyanin . . . . = 2 bis 3

Naphtolblau drückte die Gesammtempfindlichkeit sehr herab. Bemerkenswert ist noch, dass Eosin und Cyanin auf Chlorsilbergelatine ohne Ammoniakzusatz weniger sensibilisierend wirken, als mit demselben; kohlensaures Ammoniak und Soda wirkt gleichfalls günstig, aber nicht so stark wie Ammoniak.

Die mit Farbstoffen vermischte Chlorsilbergelatine gibt bei genügender Lichtwirkung viel intensivere photographische Bilder, als die ungefärbte; ferner sind die Lichtbilder auf ersterer frei von Lichthöfen oder Irradiationserscheinungen [2]). Bei Chlorsilberplatten tritt diese günstige Wirkung der Farbstoffe noch deutlicher als bei Bromsilber hervor [3]).

Bekanntlich weist das im photographischen Bilde reducierte Chlorsilber eine sehr verschiedene Farbe auf, je nach der Art Färbung und Zeitdauer des einwirkenden Lichtes (Lampenlicht, Tageslicht) und der Zusammensetzung des Entwicklers (Reductionsmittel, wie zum Beispiel Eisensalze, Hydrochinon, Phenylhydrazin).

Als neuen Factor haben wir auch den Zusatz von Farbstoffen zum Chlorsilber vor der Herstellung des Bildes zu erwähnen. Diese färben das reducierte Silber des Lichtbildes bleibend anders, als dies bei reinem Chlorsilber der Fall ist; die neue Färbung bleibt beständig, selbst wenn jede Spur des Farbstoffes durch die Entwicklungs-, Fixierungs- und Waschbäder ausgewaschen ist. Während zum Beispiel meine Chlorsilbergelatine im Eisencitratentwickler ein olivenbraunes Bild gab, nimmt das Eosin-Chlorsilber eine schwarze bis röthlichbraune Färbung an und auch Cyanin-Chlorsilber gibt dunklere Nuancen [4]).

Aus diesen Versuchen folgt also, dass Eosin- und Cyaninzusatz die Chlorsilbergelatine (mit Eisenentwickler) und Bromsilbergelatine entweder unempfindlicher gegen weisses Tageslicht macht oder unter Umständen die Lichtempfindlichkeit nicht ändert, dagegen die Lichtempfindlichkeit gegen Gas- und Lampenlicht oft namhaft steigert.

Diese Erscheinung erklärt sich durch die verschiedene Farbenempfindlichkeit der Präparate und andererseits durch die ungleiche Vertheilung der farbigen Lichtstrahlen in den verschiedenen Lichtquellen.

---

[1]) Um allen Missverständnissen vorzubeugen, erwähne ich ausdrücklich, dass Chlorsilber bei Lampenlicht und Tageslicht durchaus nicht gleich stark lichtempfindlich ist; in obiger Zusammenstellung ist die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers in beiden Fällen nur willkürlich mit = 1 angegeben worden, um die Relationen der Empfindlichkeitsreihe leichter überblicken zu können.

[2]) Eine Monographie über photographische Irradiation und seitliche Extension des Lichtbildes ist in Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», 1884, II. Theil, pag. 55 enthalten.

[3]) Solche Färbungen dürften bei der Photographie sehr heller Gegenstände, zum Beispiel auch der Sonne, von nennenswertem Nutzen sein. Diese Eigenschaft haben nicht nur Eosin und Cyanin, sondern auch sehr viele andere Farbstoffe; es scheint hiebei nicht nothwendig zu sein, dass der Farbstoff ein Sensibilisator für das Chlorsilber für die weniger brechbaren Strahlen ist, obschon allerdings bei meinen Versuchen in letzterem Falle die Wirkung am auffallendsten hervortrat.

[4]) Zum Beispiel besonders, wenn in dem Bade neben dem Farbstoff viel Ammoniak oder Ammoniumcarbonat zugegen ist, sobald man die Gelatine-Emulsion darin sensibilisiert oder den Farbstoff der ammoniakalischen Emulsion während der Darstellung zusetzt.

Dass die photographischen Copierverfahren mit Gelatine-Emulsion, insbesondere mit Chlorsilbergelatine bei Anwendung von Lampenlicht, aus diesen Beobachtungen Nutzen ziehen, bedarf keiner weiteren Ausführungen.

Notizen zur orthochromatischen Photographie.

Das Spectrum der Petroleumflamme und des Gaslichtes zeigt im Vergleich mit dem Spectrum des diffusen Tageslichtes und Sonnenlichtes eine bedeutend grössere relative Helligkeit der minder brechbaren Strahlen. Bei gleicher Gesammthelligkeit der Spectren ist die Helligkeit im Gelb in beiden Fällen ziemlich gleich; im Orange ist das Petroleumspectrum 7 mal heller als das Sonnenspectrum, dagegen im Grün 2 mal geringer, im Blau 40 mal geringer als letzteres (Vierordt).

Es müssen deshalb naturgemäss roth- und gelbempfindliche photographische Präparate sich im Petroleum- oder Gaslicht relativ rascher zersetzen, als solche, welche besonders empfindlich im Blau und Violett sind; dies bewies ich zuerst in meiner eingangs citierten Abhandlung (Mai 1885) bei Eosin-Bromsilber, welches sich bei Lampenlicht 3 mal empfindlicher als ungefärbtes Bromsilber erwies, während bei Tageslicht die Empfindlichkeit beider ungefähr gleich war. Daraus erklärt sich auch die geringe Lichtempfindlichkeit der Chlorsilbergelatine, welche das Maximum der Empfindlichkeit an der Grenze des Violett und Ultraviolett besitzt, gegen Petroleumlicht. Ferner erklärt sich dadurch die wesentlich gesteigerte Gesammtempfindlichkeit desselben Präparates gegen Petroleumlicht nach Zusatz von Eosin, welches die Empfindlichkeit gegen Gelbgrün steigert und von Cyanin, welches rothempfindlich macht.

Obige Betrachtungen erklären auch einige Beobachtungen bei der «orthochromatischen Photographie». Es wird nämlich bei derselben die Aufnahme farbiger Gegenstände (Gemälde etc.) in der Weise vorgenommen, dass man vor das photographische Objectiv eine gelbe Scheibe anbringt, um das Blau und Violett zu dämpfen, während in der photographischen Camera eine «orthochromatische Platte» exponiert ist. Darunter versteht man Platten, deren Empfindlichkeit für Gelb und Orange nach dem Vogel'schen Principe der Sensibilisatoren durch Zusatz von Farbstoffen gesteigert wurde.

Trotzdem die Wirkung der Sensibilisatoren sehr auffällig ist und weder bei spectrographischen noch praktischen photographischen Arbeiten der Beobachtung bei einiger Aufmerksamkeit entgeht, wurde dennoch behauptet, das gelbe Glas sei die Hauptsache und der Sensibilisator überflüssig.

Dies ist nicht richtig, denn das gelbe Glas dämpft bloss das Blau und Violett des Gemäldes; ist aber die photographische Platte nicht genügend empfindlich für Gelb etc., so ist wohl selbstverständlich, dass die gelben Pigmente keine photographische Wirkung auf die Platte äussern können.

Allerdings reflectiert kein Pigment eine reine Spectralfarbe und manches rothe Pigment reflectiert blaues Licht; manches gelbe Pigment reflectiert Blau und Grün (zum Beispiel Pikringelb, manche Sorten Anilingelb [1]). Dann werden solche Pigmente vermöge ihres Gehaltes an Grün und Blau auf eine gewöhnliche photographische Platte wirken und bei oberflächlicher Beobachtung könnte man von einer photographischen Wirkung des «Gelb» sprechen. Man wird also mit gewöhnlicher Bromsilbergelatine, noch besser aber mit Jodbromsilbergelatine, unter Anwendung einer gelben Scheibe auch brauchbare Photographien von Gemälden erhalten, in welchen das Blau und Violett gedämpft sind; wenn aber zum Beispiel Ultramarin neben Chromgelb und Chromorange sich befindet, genügen diese Platten nicht mehr, weil das Gelb relativ zu dunkel kommt, während orthochromatische Platten hinter einer hellgelben Scheibe ein correctes Bild geben. Ohne die gelbe Scheibe reproducieren die bis jetzt dargestellten orthochromatischen Bromsilbergelatineplatten bei Tageslicht die optische Farbenwirkung eines Gemäldes bei schwierigen Farbenmischungen nicht correct, weil die Blau-Empfindlichkeit der Platten relativ zu gross ist.

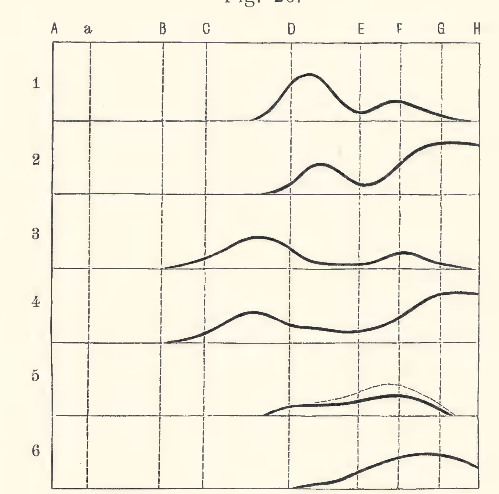
[1]) Über die spectrale Zusammensetzung des von Pigmenten reflectierten Lichtes liegen Beobachtungen von H. W. Vogel, Vierordt u. A. vor, so dass ich hier auf diese Untersuchungen verweise.

Bei gefärbten Chlorsilberplatten (wie ich vor einem Jahre publicierte) oder nassem Eosinbromsalz-Collodion (Vogel) ist aber die gelbe Scheibe überflüssig, weil die Blau-Empfindlichkeit kleiner als die Gelbempfindlichkeit ist. Die gelbe Scheibe ist aber auch dann entbehrlich, wenn man die Gemälde etc. mit gelblichem Licht beleuchtet. Man färbt das elektrische Licht gelb oder benützt das gelbere Gas- oder Lampenlicht. Letzteres bewies zuerst Schumann (November 1885) mit Bromsilberplatten, welche mit Cyanin gefärbt waren, dann Vogel mit Azalinplatten; es gilt aber dasselbe für Platten, welche mit Eosin oder Erythrosin etc. gefärbt sind.

Ich stellte nun eine Reihe von Versuchen an und photographierte das Spectrum von Lampen- und Sonnenlicht auf verschiedenen Plattensorten.

Curve 1 zeigt die Photographie auf Eosin-Bromsilbergelatine (Lampenlicht). Curve 2. Dasselbe (Sonnenlicht). Curve 3. Cyanin-Bromsilbergelatine (Lampenlicht). Curve 4. Dasselbe (Sonnenlicht). Curve 5. Verschiedene Sorten von Jodbromsilbergelatine (Lampenlicht). Curve 6. Dasselbe (Sonnenlicht).

Fig. 20.



Man sieht, dass bei Lampenlicht (Petroleum- und Gaslicht) die photographische Gelb-, respective Rothwirkung in der Spectrumphotographie gegenüber der Blauwirkung überwiegt, sobald die Platten mit Eosin oder Cyanin sensibilisiert waren.

Im Sonnenspectrum aber ist das Umgekehrte der Fall.

Ähnliches gilt für andere Sensibilisatoren, deren sensibilisierende Wirkung auf Bromsilber ich genau beschrieb und als Curven zeichnete. Vergleicht man die Wirkung des Sonnenspectrums, welches durch gelbes Glas ging, mit der Wirkung des Spectrums von Gas- oder Petroleumlicht auf Eosinplatten und dergleichen, so fällt die Ähnlichkeit zwischen beiden auf.

Jodbromsilbergelatine bleibt aber hinter den durch Farbstoffe sensibilisierten Bromsilberplatten an Empfindlichkeit gegen die weniger brechbaren Strahlen auch bei Lampenlicht stark zurück. Pigmente, welche dem reinen Gelb, Orange oder Roth sich nähern, können daher (im Vergleich mit hellem Blau, zum Beispiel Ultramarin) auf solchen Platten nicht mit derselben Helligkeit reproduciert werden, wie auf orthochromatischen Platten; ausser man sucht sich im ersteren Falle mit sehr dunklem Orangeglas und viel längerer Belichtungszeit zu behelfen und selbst dann ist der Effect noch öfters ungenügend.

Wenn also mit orthochromatischen Platten Gemälde bei Petroleum- oder Gaslicht mit ungefähr (!) demselben Endresultate photographiert werden können, wie bei Tageslicht mit gewissen gelben Scheiben, so werden durch die praktische Erfahrung die Resultate der spectrographischen Untersuchung bestätigt. Es lässt sich aber voraussehen, dass mit der Änderung der Farbenempfindlichkeit der Präparate und der Durchlässigkeit der gelben Scheibe für farbiges Licht die beiden Beleuchtungsmethoden schwankende Resultate geben müssen.

Über einige Methoden zur Photographie des Spectrums in seinen verschiedenen Bezirken mit sensibilisierten Bromsilberplatten.

Von

J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften am 8. Juli 1886.)

Photographie des Spectrums mit Berücksichtigung des stärker brechbaren Theiles von Grün (Fraunhofer'sche Linie *E*) bis in das äusserste Ultraviolett.

Zur Photographie des stärker brechbaren Theiles des Spectrums eigneten sich die gewöhnlichen Bromsilbergelatine-Trockenplatten wegen ihrer grossen Lichtempfindlichkeit vortrefflich. Dieselben wurden auch zu diesem Zwecke oftmals (Vogel, Hartley, Cornu, Hasselberg, Schumann u. A.) verwendet und haben das Collodionverfahren völlig verdrängt, da die Empfindlichkeit 5—30 mal grösser ist und man ohne Schaden die Belichtungszeit auf mehrere Stunden, ja mehrere Wochen [1]) verlängern kann.

Da die gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten das Maximum ihrer Empfindlichkeit im Blau haben (s. Fig. 1 auf Tafel I) und diesen Bezirk, sowie einerseits das Violett und Ultraviolett und andererseits das Blaugrün sehr deutlich wiedergeben, so sind zur Photographie dieser Strahlen keine anderen Hilfsmittel erforderlich. Es sei jedoch erwähnt, dass die im Handel vorkommenden Trockenplatten nicht alle denselben hohen Grad der Lichtempfindlichkeit haben und man mit dem Warnerke'schen Sensitometer zuvor vergleichende Empfindlichkeitsproben vornehmen soll [2]).

Man kann allerdings auf gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten das Sonnenspectrum bis gegen *C* (und noch weiter aus Roth) photographieren, wenn man länger belichtet und wenn man farbige Schirme vor den Spalt bringt, um den blauen Theil auszuschliessen (vergl. die Photographie des Sonnenspectrums auf gewöhnlichen Bromsilberplatten in Fig. 11, Tafel II).

[1]) Um das Spectrum der nicht leuchtenden Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners photographieren zu können, musste ich beim blauen Flammenkegel 12 Stunden bis 2 Tage lang belichten und erhielt auf Erythrosinplatten vollkommen deutlich das Swan'sche Spectrum mit viel mehr Linien, als in den Lecoq de Boisbaudran'schen Spectraltafeln angegeben sind. Der obere farblose Theil ist viel lichtschwächer; man nahm bis jetzt an, dass er nur ein schwaches continuierliches Spectrum (ohne Linien) gebe (Swan). Nach 8—14tägiger Lichtwirkung erhielt ich jedoch ein Spectrum dieses Theiles, welches zum Theile die Hauptlinien des Swan'schen Spectrums aufweist, daneben aber ein anscheinend continuierliches Spectrum im Blau bis Violett, welches von zahlreichen Halbschattenbändern durchzogen ist.

[2]) In der photographischen Praxis verlangt man von hochempfindlichen Platten 20—23° Warnerke; übrigens werden gegenwärtig Platten von 24—25° Warnerke von einigen Fabriken in den Handel gebracht.

Jedoch werden die Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums im weniger brechbaren Theil merklich schärfer und deutlicher ausgeprägt, wenn man das Bromsilber durch geeignete Farbstoffe sensibilisiert. Es wird das Bromsilber nicht nur viel lichtempfindlicher für die betreffenden gelben, rothen etc. Strahlen (zum Beispiel Erythrosin, Cyanin, Coeruleïn), sondern das Spectrumbild ist auch viel schärfer und besser definiert[1]). Dieser letztgenannte Vortheil ist nicht zu unterschätzen. Manche Farbstoffe (zum Beispiel gewisse Induline), welche man zum Bromsilber zusetzt, bewirken keinen Gewinn, sondern mitunter sogar einen Verlust an quantitativer Empfindlichkeit (beziehungsweise Gesammtempfindlichkeit für weisses Licht); trotzdem kann ihre Verwendung zum Färben der Bromsilberschichte von Nutzen sein, weil man bei langer Belichtung und intensiven Lichtquellen eine bessere Definierung der photographierten Spectren und deutlichere Unterscheidung der scharfen Linien erhält, als dies bei gewöhnlichem (nicht farbstoffhältigem) Bromsilber im weniger brechbaren Theile möglich ist.

Photographie des Spectrums mit Berücksichtigung des weniger brechbaren Theiles von Grün bis in das äusserste Roth.

Durch die epochemachende Entdeckung der Wirkung der Farbstoffe als Sensibilisatoren für die weniger brechbaren Strahlen durch H. W. Vogel ist das Mittel gegeben, das Bromsilber durch geeignete Farbstoffe für Grün, Gelb und Roth empfindlich zu machen. Bekanntlich wirken die Farbstoffe auf Bromsilber äusserst verschieden und es sind langwierige Untersuchungen nothwendig, um auf empirischem Wege die sensibilisierende Wirkung der einzelnen Farbstoffe sowie ihre vortheilhafteste Anwendung sicherzustellen. Hierüber verweise ich auf meine früheren Abhandlungen[2]), welche diesen Gegenstand behandeln und erwähne, dass insbesondere V. Schumann ausgezeichnete Resultate mit seinen Erythrosin- und Cyaninplatten bei der Spectralphotographie erhielt.

Ich gebe hier jedoch eine ausgewählte kleinere Anzahl von Sensibilisierungsmethoden für Bromsilbergelatine, welche mir bei der Photographie des Sonnenspectrums (sowie bei Funkenspectren und Spectren Geissler'scher Röhren) unter vielen Hunderten von Versuchen die besten Resultate gaben, um für den Spectralanalytiker leitende Gesichtspunkte betreffs der geeigneten spectrographischen Methoden zu geben.

Die im Handel vorkommenden orthochromatischen Platten sind meistens mit Erythrosin gefärbt und zeigen dann (wie ich schon im Jahre 1884 zuerst publicierte) ein Maximum der Empfindlichkeit im Grün bis über *D*. Erythrosinplatten sind zur Photographie des Spectrums weiter gegen Roth nicht geeignet. Die im Handel vorkommenden Azalinplatten (nach H. W. Vogel) sind nicht nur für Grün und Gelb, sondern auch für Roth (bis über *C*) empfindlich; sie sind mit einer Mischung von Cyanin und Chinolinroth (Mallmann und Scolik, H. W. Vogel) gefärbt.

Da wir gegenwärtig keine gefärbten Bromsilberplatten kennen, welche alle Spectralbezirke in gleichem Grade photographisch wiedergeben, so erscheint es vortheilhafter, für jeden Spectralbezirk, welchen man zu untersuchen wünscht, das Bromsilber durch passende Farbstoffe zu sensibilisieren. Dazu habe ich in meinen früheren Abhandlungen die Daten gegeben und im Nachstehenden theile ich meinen Arbeitsmodus, wie ich denselben in der Folge ausgearbeitet habe, mit.

Ich benütze zur Photographie der einzelnen Spectralbezirke folgende Präparate:

Von Ultraviolett bis Blaugrün (Fraunhofer'sche Linie *E*): Gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten oder besser Jodbromplatten mit 3—5% Jodsilber (s. Fig. 1 und 2, Tafel I und II).

---

[1]) So befördert zum Beispiel Coeruleïn, Sensitogrün, Benzopurpurin und andere Farbstoffe die Schärfe der Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum nicht nur im weniger brechbaren Theil, für welchen sie als Sensibilisatoren wirken, sondern auch im Ultraviolett.

[2]) Vergl. pag. 1, 26 und 41 dieser Abhandlungen.

Von Ultraviolett bis Gelb (etwas über *D*):

1. Erythrosinplatten, welche annähernd gleich empfindlich sind für Ultraviolett bis Blau, jedoch auch im Grün und Gelb so sehr durch den Farbstoff empfindlich geworden sind (intensives Maximum zwischen *E* bis *D*), dass daselbst die Wirkung ungefähr gleich jener im Blau ist (s. Fig. 2, Tafel I). Die Erythrosinplatten leisten im blauen bis ultravioletten Theil ebensoviel wie gewöhnliche Platten, sind aber diesen im Grünen und Gelben bedeutend überlegen; somit sind die Erythrosinplatten entschieden vorzuziehen.

2. Benzopurpurin 4*B* macht das Bromsilber nicht so stark empfindlich wie Erythrosin, gibt aber ein breiteres Band der Sensibilisierung, welches sich näher an die Blauwirkung anschliesst und weiter über *D* ins Orange wirkt (s. Fig. 4, Tafel I). Benzopurpurinplatten vermögen die Erythrosinplatten an Empfindlichkeit nicht zu ersetzen. Wo aber an einer vielleicht 5 mal längeren Belichtungszeit nichts liegt, sind erstere wegen der gleichmässigeren Wirkung im Grün bis Orange vorzuziehen.

Gut wirkt auch Chinolinroth (Vogel).

Von Ultraviolett bis Roth (gegen *C* und darüber bis *B*). In diesem Bezirke leisten Cyaninplatten das beste. Sie erfordern in der Regel eine längere Belichtung als gewöhnliche Platten oder Erythrosinplatten, geben aber das Ultraviolett, Violett bis Blaugrün sehr deutlich, zeigen eine Stelle mangelhafter Empfindlichkeit im Grün ($F\ ^1/_2\ E$ bis $E\ ^1/_2\ D$), sind weniger gelbempfindlich als Erythrosinplatten, aber zeigen eine hohe Empfindlichkeit für Orange und Roth, auch für Gelb (s. Fig. 7, Tafel I). Mit gelben oder rothen Schirmen tritt die Wirkung im Gelb bis Roth besonders deutlich hervor (s. Fig. 6, Tafel I).

Sensitogrün ist gleichfalls ein guter Sensibilisator für Orange und Roth, der in seiner Wirkung dem Cyanin ähnlich ist, jedoch wegen geringerer Rothempfindlichkeit nur mit Anwendung gelber Schirme (beim Sonnenspectrum) zur vollen Wirkung gelangt (s. Fig. 5, Tafel I).

Den orangefarbigen bis rothen Bezirk des Sonnenspectrums (bis zum Infraroth) erhält man ausser auf Cyanin am besten auf Coeruleïnplatten mit rothen Gläsern (*D* bis *A*). Den Theil von *D* bis *B* erhält man mit wesentlich kürzerer Belichtung auf Cyanin oder Sensitogrünplatten; an Gleichmässigkeit der Wirkung bis über *A* ist jedoch Coeruleïn überlegen (s. Fig. 10 und 13, Tafel II).

Farbige Schirme vor dem Spalte des Spectralapparates sind bei sehr hellen Lichtquellen, welche alle verschiedenfarbigen Lichtstrahlen enthalten (zum Beispiel Sonnenlicht, elektrisches Licht), sehr vortheilhaft, um jene Lichtstrahlen auszuschliessen, welche man nicht in die Untersuchung einbezieht. Es ist immer räthlich, den Zutritt von fremden Lichtmassen in den Apparat abzuhalten.

Bei Linienspectren (zum Beispiel Wasserstoff im Geissler'schen Rohr) ist diese Vorsicht überflüssig.

Ich verwende als gelben Schirm entweder gelbes Glas, welches hauptsächlich Ultraviolett, Violett und Blau absorbiert, oder Chrysoïdinlösungen, welche insbesondere Blau absorbieren. Rothe Gläser lassen fast nur das orangefarbige und rothe Licht von *D* bis *A* durch.

Gelbe Chrysoïdinschirme verhalten sich spectroskopisch wesentlich anders als gelbes Glas. Während gelbes Glas (sogenanntes Kohlen- oder Holzglas) eine allmählich verlaufende Absorption zeigt, welche in Ultraviolett am stärksten ist und gegen Blau zu allmählich abnimmt, zeigt Crysoïdin mitten im Spectrum ein Absorptionsband (s. Fig. 11 und 13, Tafel II). Sehr deutlich geht dies aus der vergleichenden Spectrumphotographie auf Bleu Coupier-Platten hinter gelben Glas- und Chrysoïdinschirmen hervor (s. Fig. 8, Tafel II mit gelbem Glase und Fig. 12, Tafel II mit Chrysoïdinschirmen).

Das Absorptionsband der alkoholischen Chrysoïdinlösung erreicht zwischen *F* und *G* im Sonnenspectrum sein Maximum. Es werden also gerade die blauen Strahlen unterdrückt, welche auf Bromsilbergelatine die stärkste photographische Wirkung ausüben, während Violett und Ultraviolett, sowie

anderseits Grün, Gelb und Roth wenig geschwächt hindurchdringen[1]. Ich benütze meistens alkoholische Chrysoïdinlösungen von 1 Theil Chrysoïdin in 10000 bis 16000 Theilen Alkohol. Die Schichte ist 11 *mm* dick und befindet sich in einer planparallelen Wanne unmittelbar vor dem Spalte.

Hinter solchen Chrysoïdinwannen lässt sich die photographische Wirkung des Sonnenspectrums viel besser gegen Grün bis Roth untersuchen, weil das heftig wirkende blaue Licht ausgeschlossen ist. Das blaue Licht nämlich, welches in dem nie fehlenden zerstreuten Lichte[2] im Spectrographen enthalten ist, wirkt schädlich auf die Klarheit der schwächer wirkenden Spectralbezirke. Schliesst man jedoch die Hauptmassen von blauem und violettem Lichte aus, so erhält man sehr reine Spectrumbilder von Grün bis Roth. Hinter Chrysoïdinschirmen kann man sogar die Lichtempfindlichkeit des gewöhnlichen Bromsilbers bis *B*, ja sogar bis *A* verfolgen. Ich erhielt insbesondere den Bezirk von *F* bis *D* dadurch (bei reichlicher Belichtung) scharf (s. Fig. 11, Tafel II).

Chrysoïdinschirme sind also besonders empfehlenswert, sobald es sich um das Studium des Ultraviolett bis gegen *F* und andererseits von Grün (*F* bis *E*), Gelb und Orange handelt.

Gelbes Kohlenglas absorbiert insbesondere Ultraviolett, Violett, Blau und wenig Grün, wobei die Absorption von dem brechbareren Ende gegen das weniger brechbare allmählich abnimmt[3].

Solche Schirme können also nur verwendet werden, wenn es sich um das sichtbare Spectrum von *H* bis Gelb handelt.

Das blaue Ende des Spectrums wird dadurch soweit gedämpft, dass bei Erythrosin- oder Cyaninplatten nur mehr das Grün bis Gelb (respective Orange und Roth) wirken, während im Blau nur eine schwache Wirkung zu bemerken ist (s. Fig. 3 und 6, Tafel I).

Auf Platten, welche mit Sensitogrün oder Benzopurpurin gefärbt sind, überwiegt die Grün- und Gelbempfindlichkeit (respective Rothempfindlichkeit) nicht so bedeutend, sondern das durch gelbes Glas gegangene Sonnenlicht ist in seiner Intensitätsvertheilung der farbigen Strahlen so beeinflusst, dass das Violett bis Orange ungefähr als continuierliches Band photographisch abgebildet werden[4] (s. Fig. 4, Tafel I). Handelt es sich also um eine Wiedergabe des Spectrums von *H* bis über *D*, so wären Benzopurpurinplatten mit gelber Scheibe entsprechend; Sensitogrün wirkt unter diesen Umständen bis *C* (s. Fig. 5).

In vielen Fällen werden jedoch der kürzeren Belichtung halber Erythrosin- oder dergleichen Platten ohne Gelbscheibe vorzuziehen sein.

Rothes Glas vor dem Spalte des Spectralapparates ist sehr geeignet bei der Photographie des rothen Spectralbezirkes heller Lichtquellen. Rothes Überfangglas (Kupferoxydulglas) lässt hauptsächlich

---

[1] Das Absorptionsspectrum der Chrysoïdinlösungen ist meistens unrichtig angegeben. So fand zum Beispiel Stebbins, dass die Absorption desselben von Blau sich über das Violett gleichmässig, ja sogar im Violett etwas ansteigend erhebt. Die Photographie des Absorptionsspectrums ergibt das Gegentheil, indem die Absorption gegen Violett rasch abnimmt. Der Grund dieser widersprechenden Angaben liegt darin, dass die Beobachtung der Absorptionsspectren im violetten Theile mit dem Auge viel unsicherer ist, als die photographische Aufnahme. Ganz geringe Lichtschwächungen im Violett erscheinen bei der Beobachtung breiter Absorptionsstreifen dem Auge oft bedeutend und man lässt sich verleiten, die Absorptionscurve ansteigend zu zeichnen. Nicht nur beim Chrysoïdin, sondern in vielen ähnlichen Fällen liefert die photographische Methode allein richtige Resultate, wenn es sich um das stärker brechbare Ende des Spectrums handelt. Ich unterziehe eine Anzahl von Substanzen nach diesen Gesichtspunkten nunmehr einer neuen Untersuchung.

[2] Diffuses Licht kommt in den Spectrographen durch die mehrfache Reflexion des Lichtes von Linsen und Prismen etc. Bei photographischen Aufnahmen des Sonnenspectrums wird das zerstreute Licht oft recht störend bemerkbar, indem es in den rothen oder anderen lichtschwächeren Theilen eines Spectrums oft eine allgemeine Schwächung der Bromsilberschichte bewirkt, bevor die lichtschwachen Spectrallinien sich abbilden. Am stärksten tritt dieser Übelstand auf, wenn eine Lichtquelle sehr viele intensive blaue Strahlen neben wenigen rothen Strahlen enthält. Hier tritt die Wirkung der rothen Strahlen dann immer gegenüber jenen des diffusen blauen Lichtes zurück; sind überdies die Platten sehr wenig rothempfindlich und stark blauempfindlich, wie dies bei gewöhnlichen Bromsilberplatten der Fall ist, so wird der Übelstand nur umso schlimmer und man erhält eine gleichmässige Schwärzung der ganzen Bildfläche. Bei Platten, welche für Orange und Gelb sensibilisiert sind, verhält es sich weit besser, obschon auch hiebei gelbe oder rothe Gläser von Vortheil sind.

[3] Gelbes Silber-Überhangsglas absorbiert statt Blau nur Violett bis *H*, lässt aber viel Ultraviolett hindurch.

[4] Ein Minimum bei *E* tritt mehr oder weniger deutlich hervor.

nur Licht von der Fraunhofer'schen Linie D bis zum äussersten Roth durchdringen. Die brechbareren Strahlen werden aber nicht alle gleichmässig stark absorbiert, sondern bei sehr kräftiger Lichtwirkung bemerkt man den Durchgang von blauen Strahlen (G bis F). Der ultraviolette Theil sowie Grün und Gelb (von F bis D) wird ganz absorbiert; gelbes Licht bei D dringt jedoch schon theilweise durch.

Dadurch, dass man alles fremde Licht ausschliesst, lässt sich der rothe Theil des Spectrums selbst auf gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten leidlich photographieren; ja Draper konnte sogar unter günstigen Bedingungen Infraroth photographieren.

Rothe Glasschirme sind jedoch mit vollem Erfolge (beim Sonnenspectrum) nur dann zu verwenden, wenn die Platten mit Cyanin (Schumann), Sensitogrün oder Coeruleïn (oder anderen Rothsensibilisatoren) für Roth sensibilisiert wurden (s. Coeruleïnplatten hinter rothem Glase Fig. 10, Tafel II.)

Selbstverständlich können noch verschiedenartige andere farbige Schirme in demselben Sinne, wie hier angegeben ist, verwendet werden (zum Beispiel für gelbe Flüssigkeitsschirme: Methylorange, Tropaeolin etc.).

Die photographischen Operationen bei der Herstellung von Spectrum-Photographien.

Obschon die photographischen Operationen im Wesentlichen dieselben sind, wie bei der Herstellung von anderen Photographien auf Bromsilbergelatine, so erscheint es mir dennoch wichtig, auf jene Arbeitsmodalitäten einzugehen, welche sich in meinen Händen bei der Herstellung von vielen Hunderten von Spectrumphotographien am besten bewährt haben; ein photographisches Spectrumbild ist allerdings nach jedem üblichen Entwicklungsprocess herzustellen, allein es mangelt solchen Bildern entweder die Intensität und Kraft der Linien oder das ganze Spectrumbild verschwimmt in einen übermässig undurchsichtigen Streifen, in welchem alle Zartheiten und Einzelnheiten der Linien begraben sind.

1. Einrichtung der Dunkelkammer. Dieselbe soll geräumig und gänzlich zu verfinstern sein, so dass selbst nach viertelstündigem Aufenthalte (wo das Auge empfänglich für schwache Lichteindrücke wird) nirgends ein Schimmer von Tageslicht zu bemerken ist. Das Zimmer soll trocken sein und womöglich eine lichtdichte Ventilation haben[1]).

2. Die Beleuchtung der Dunkelkammer geschieht mit einer dunkelrothen Laterne, deren eine Hälfte mit braunem Seidenpapier bedeckt ist, so dass das rothe Licht, welches die in Farbstoffen sensibilisierten Platten streift, noch stark gedämpft wird.

Die gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten kann man ohne Besorgnis beim directen rothen Lichte betrachten und mit einem weichen Bleistift (auf der Gelatineseite) beschreiben (signieren). Aber niemals lasse man Bromsilberplatten längere Zeit bei rothem Lichte offen liegen.

Sensibilisierte Platten soll man nur dem gedämpften Licht aussetzen und auch dies so wenig als möglich.

3. Wahl der Bromsilberplatten. Zu diesem Zwecke eignen sich alle guten Bromsilbergelatineplatten des Handels, welche von den Photographen zur Herstellung von Porträts etc. benützt werden[2]). Die eigene Erzeugung von Bromsilbergelatineplatten ist dem Ungeübten entschiedenst abzurathen, da er die Unsicherheit seiner Resultate nur vermehren würde.

---

[1]) Vergl. Eder's «Photographie mit Bromsilbergelatine», 1886, Halle a. S. (III. Bd. von «Ausführliches Handbuch der Photographie»).

[2]) Es ist allerdings nicht ganz gleichgiltig, welche Trockenplatten man mit Farbstoffen sensibilisiert. Jodreiche Platten sind im Allgemeinen zur Herstellung rothempfindlicher Platten mittelst Cyanin etc. weniger geeignet, als reine Bromsilberplatten. Da indessen die «Bromsilbergelatineplatten» des Handels fast niemals mehr als 2—3% Jodsilber enthalten, so können Physiker und Chemiker, welche sich auf photographische Specialstudien nicht einlassen wollen, unbesorgt beliebige käufliche Bromsilberplatten benützen, sobald diese gute Empfindlichkeit (18—23° des Warnerke-Sensitometers) besitzen.

4. Das Baden der Platten in den Farbstofflösungen. Die Farbstofflösungen sollen filtriert sein und sich in reinen Porzellan- oder Glastassen so reichlich befinden, dass die eingetauchte Platte vollkommen bedeckt ist. Man sorge durch Bewegen der Tasse, dass die Lösung die eingetauchte Platte rasch und gleichmässig bedecke. Selbstverständlich muss die präparierte Schichte der Platte (die Bromsilberschichte) nach aufwärts liegen; würde sie gegen den Boden liegen, so würde sie aufgerieben und unvollständig durchtränkt werden.

Das Baden dauert 3—5 Minuten. Man nimmt hierauf die Platten heraus, lässt sie ein wenig abtropfen und stellt sie zum Trocknen auf einen sogenannten «Plattenständer», worauf die Platten ziemlich rasch trocknen[1]). Während des Badens und Trocknens soll kein directes rothes Licht (womöglich überhaupt kein Licht) auf die Platten fallen.

5. Das Trocknen soll nicht zu lange dauern. Die Platten sind nur einige Wochen haltbar[2]).

6. Belichtung der Platten im Spectralapparat. Dieselbe muss empirisch ermittelt werden. Es ist zu empfehlen, drei oder vier verschiedene Belichtungszeiten, zum Beispiel 1, 10, 60 Secunden, zu versuchen (bei Sonnen- oder elektrischem Lichte) und auch in der Folge, wenn man die richtige Zeit ermittelt zu haben glaubt, jedes weitere Experiment mit zwei Belichtungszeiten zu machen, welche um das $1^1/_2$ fache bis Doppelte auseinander liegen.

7. Die Hervorrufung (Entwicklung) des Bildes. Die Hervorrufung des unsichtbaren Lichtbildes braucht nicht unmittelbar nach der Belichtung zu erfolgen, sondern kann mehrere Tage (sogar mehrere Wochen) später erfolgen. Immerhin rathe ich, sobald Platten benützt werden, welche in ammoniakalischen Farbbädern sensibilisiert wurden, die Entwicklung bald nach der Belichtung vorzunehmen und die Platten nicht länger als eine Woche unentwickelt liegen zu lassen, da die Platten sonst schleierig werden könnten.

Von den vielen Entwicklern, welche bei Bromsilbergelatineplatten möglich sind, erweist sich für unseren Zweck der «Eisenoxalat-», der «Pottaschen-» und der «Soda-Entwickler» brauchbar[3]).

Ich arbeite gegenwärtig ausschliesslich mit dem Soda-Entwickler, welcher mir je nach Bedarf zarte und intensive Bilder liefert und die Platten sehr klar erhält.

Man stellt zwei Lösungen her:

A. Pyrolösung. 100 *g* neutrales schwefligsaures Natron und 14 *g* Pyrogallol werden in 500 cm^3 Wasser gelöst und 10 Tropfen concentrierte Schwefelsäure zugesetzt, wodurch die Haltbarkeit der Lösung vermehrt wird. Diese Lösung hält sich in verschlossenen Flaschen mehrere Wochen lang.

B. Sodalösung. 50 *g* krystallisierte reine Soda werden in 500 cm^3 Wasser gelöst.

Unmittelbar vor dem Gebrauche mischt man:

20 cm^3 Pyrolösung
20 „ Sodalösung
40 „ Wasser und
3—4 Tropfen Bromkaliumlösung (1:10).

Die Wirkung dieses Entwicklers lässt sich modificieren. Nimmt man weniger Wasser (zum Beispiel 20 cm^3), so erscheint das hervorgerufene Bild kräftiger, intensiver. Nimmt man noch mehr Wasser (zum Beispiel 60 cm^3), so erscheint das Bild sehr zart und dünn und ist in der Regel für Spectralzwecke zu monoton.

---

[1]) Stellt man die Platten auf eine Unterlage von Fliesspapier an eine Wand, so trocknen sie langsamer und ungleichmässiger, als auf einem Plattenständer, wo die Luft von allen Seiten zutreten kann.

[2]) Gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten halten sich viele Monate lang unverändert. Im ammoniakalischen Farbbade aber wird die Haltbarkeit der meisten Platten beeinträchtigt, so dass man nach 2 Wochen nicht mehr mit Sicherheit auf die unveränderten Eigenschaften der Platten rechnen darf (vergl. insbesondere bei Cyanin).

[3]) Vergl. hierüber Eder's «Photographie mit Bromsilbergelatine», 1886 (Halle a. S.).

Das Bromkalium wirkt als Verzögerer. Es verlangsamt die Hervorrufung, hält aber die Platten sehr schön klar; die nicht belichteten Stellen des Bromsilbers sollen im Entwickler ganz weiss bleiben.

Cyaninplatten, bei welchen im Farbbade reichlich Ammoniak enthalten ist, benöthigen oft 10 bis 20 Tropfen Bromkaliumlösung. Man muss aber dann doppelt so lang entwickeln. Während des Entwickelns schwenkt man die Tasse immerfort.

Die Dauer der Entwicklung beträgt im Durchschnitt 2—3 Minuten, wenn das photographische Spectrum sehr lichtstark war; dagegen 5—10 Minuten, wenn es lichtschwach war. Lichtschwache Spectren, zum Beispiel von Geissler'schen Röhren, erfordern besondere Achtsamkeit beim Entwickeln, damit der schwache Lichteindruck sichtbar gemacht werden kann[1]).

Man beurtheilt das Bild, indem man die Platte aus dem Entwickler nimmt und gegen die rothe Laterne hält. Während der anderen Zeit deckt man die Entwicklungstasse mit einem Cartondeckel zu, so dass gar kein Licht zutreten kann. Es würde nämlich auch das schwache rothe Laternenlicht die rothempfindlichen Cyaninplatten zersetzen («verschleiern»).

8. Nachdem das Bild im Entwickler kräftig genug erschienen ist, wird es in einer Schale mit Wasser etwas abgespült und dann in eine ungefähr gesättigte Lösung von Alaun durch 1—2 Minuten gelegt. Das Alaunbad festigt die Schichte und nimmt die gelbliche Färbung hinweg, welche der Gelatineschichte von dem Pyrogallolbade anhängt.

9. Die Platten kommen nun in das Fixierbad. Dasselbe besteht aus einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron in ungefähr 4—6 Theilen Wasser. Sobald das Bromsilber aufgelöst und jede milchige Trübung verschwunden ist (was 3—10 Minuten lang dauert), so ist die Platte fixiert. Man belasse die Platte lieber 5 Minuten zu lange im Fixierbade, als zu kurze Zeit. Haftet die Gelatineschichte nicht ganz fest am Glase, so mische man dieses Fixierbad mit dem gleichen Volumen gesättigter Alaunlösung; das Bad trübt sich (Ausscheidung von Schwefel) und wird nach einigen Stunden verwendet; es kann 8 Tage lang benützt werden. In dem gemischten Bade hält sich die Schichte sehr gut.

10. Die Platten werden nach dem Fixieren ans Tageslicht gebracht, unter dem Wasserhahn gut abgespült, in eine Schale mit reinem Wasser gelegt und (unter öfterem Wasserwechseln) eine halbe Stunde lang ausgewässert, nochmals abgespült und dann aufrecht stehend (auf einem Plattenständer) getrocknet.

Das Trocknen nimmt einen halben Tag in Anspruch.

11. Die fertigen Platten sollen mit «Negativlack» lackiert werden und niemals unlackiert zum Copieren verwendet oder aufbewahrt werden. Solcher Photographen-Negativlack ist überall käuflich zu haben.

Methoden zur Sensibilisierung der Bromsilbergelatine für einzelne Spectralbezirke.

Erythrosinplatten (s. Fig. 2 und 3, Tafel I).

Gute empfindliche Bromsilbergelatineplatten des Handels werden in einer ammoniakalischen Lösung von Erythrosin (Tetrajodfluoresceïnkalium, auch bläuliches Eosin oder Jodeosin genannt) gebadet.

---

[1]) Für sehr lichtschwache Spectren empfehle ich folgende Mischung:

20 cm^3 Pyrolösung
20 „ Sodalösung
20 „ Wasser.

Ich füge kein Bromkalium hinzu; nur in dem Falle, dass Platten sich in diesem Entwickler «verschleiern», setze ich einige Tropfen Bromkalium zu.

Das Erythrosin soll rein sein; das heisst es soll keine Beimengungen von gewöhnlichem Eosin (Tetrabromfluoresceïnkalium oder -Natrium) oder anderen Farbstoffen und keine fremden Jodsalze enthalten. Das Erythrosin (Jodeosin) unterscheidet sich vom gewöhnlichen Eosin (Bromeosin) dadurch, dass die wässerige Lösung des letzteren gelbgrün fluoresciert, die Lösung der ersteren aber nicht fluoresciert.

Alle Erythrosinsorten des Handels sensibilisieren das Bromsilber für Grün und Gelb, aber nicht alle im gleichen Grade[1]).

Das Erythrosinbad wird folgendermassen hergestellt:

100 cm^3 Wasser
1 „ Erythrosinlösung (1:400[2])
$^1/_2$ „ Ammoniak ($d = 0{\cdot}91$[3]).

Diese Lösung[4]) wird in eine flache Porcellantasse ungefähr 1 *cm* hoch gegossen, die Bromsilbergelatineplatte (mit der überzogenen Schichte nach aufwärts) hineingelegt, die Tasse einigemale bewegt, so dass die Flüssigkeit die Platte überall gut überflutet. Im Bade bleibt die Platte 3—4 Minuten lang[5]).

Sie wird dann herausgehoben und aufrecht auf einem sogenannten Pattenständer an freier Luft getrocknet. Hiezu eignen sich Warmtrockenkästen nicht gut. Am besten ist es, die feuchten Platten in der völlig verfinsterten Dunkelkammer frei stehend trocknen zu lassen. Das Trocknen soll in 5—12 Stunden beendigt sein; Stellen, welche durch längere Zeit feucht bleiben, markieren sich meistens an dem fertigen photographischen Bilde.

Die in dem ammoniakalischen Erythrosinbade gefärbten Bromsilbergelatineplatten sind namhaft empfindlicher (sowohl gegen weisses Licht im allgemeinen, als auch gegen grünes und gelbes Licht im besonderen) als Bromsilberschichten, welche man erhält, wenn man die Bromsilbergelatine gleich bei der Darstellung im warmen geschmolzenen Zustande mit Erythrosin vermischt und damit die Glasplatten überzieht[6]).

Überdies ist es für den Experimentator bequemer, sich gewöhnliche (nicht mit Farbstoffen versetzte) Bromsilbergelatineplatten zu kaufen und dann nach Gutdünken selbst durch passende Farbstoffe zu sensibilisieren.

Die Erythrosinplatten sind gegen weisses Licht ungefähr ebenso empfindlich als die ursprünglichen Platten waren; mitunter ist die Empfindlichkeit sogar etwas gestiegen. Grünes und gelbes Licht wirkt aber ganz ausserordentlich viel kräftiger auf Erythrosinplatten ein, während ein Verlust der Empfindlichkeit in Blau, Violett und Ultraviolett bei photographischen Spectralaufnahmen nicht fühlbar ist[7]).

---

[1]) Gute Sorten von Erythrosin liefert Dr. Schuchardt in Görlitz.

[2]) Vermehrung des Erythrosingehaltes in obiger Vorschrift auf $1^1/_2$—2 cm^3 ist bei manchen Platten günstig; bei anderen vermindert dies die Gesammtempfindlichkeit des gefärbten Bromsilbers, bewirkt aber das etwas stärkere Hervortreten des Sensibilisierungsmaximums im Grün und Gelb.

[3]) Eine grössere Menge von Ammoniak (zum Beispiel 1—2 cm^3) steigert die Gesammtempfindlichkeit der Platten nicht unwesentlich. Manche Bromsilbergelatine verträgt aber nicht so grosse Mengen Ammoniak, sondern wird zersetzt und gibt schleierige Bilder. Vertragen die Platten ohne Schaden mehr Ammoniak, so kann man von dieser Steigerung der Empfindlichkeit Gebrauch machen.

[4]) Das Farbstoffbad kann in verschiedenen Varianten angewendet werden. Empfehlenswert ist auch (Dr. Mallmann und Scolik's Methode, Photographische Correspondenz, 1886, pag. 140) ein Vorbad von 100 cm^3 Wasser und 1 cm^3 Ammoniak, worin die Platten 2 Minuten weichen; hierauf folgt das Farbstoffbad, das aus 100 cm^3 Wasser, 4 cm^3 Erythrosinlösung (1:400) und 2 cm^3 Ammoniak besteht (Dauer dieses Bades 1—$1^1/_4$ Minuten).

[5]) Zu kurze Badezeit bewirkt unvollkommene Färbung der Schichte. Nach übermässig langer Badezeit (10—15 Minuten) würde die Gelatineschicht zu viel Farbstoff aufnehmen, was der Gesammt-Lichtempfindlichkeit schadet.

[6]) Diese Angabe machte zuerst V. Schumann und sie wurde seitdem allgemein anerkannt.

[7]) Bei genauer Vergleichung zeigt sich wohl unter Umständen die gewöhnliche Bromsilberplatte ein wenig empfindlicher für Blau und Violett als die Erythrosinplatte, jedoch ist dies für die Praxis ohne Belang.

Benzopurpurinplatten (Fig. 3, Tafel 1).

Zum Studium von Absorptionsspectren, bei welchen ich hinlängliches Licht zur Verfügung habe, benütze ich Benzopurpurinplatten. Dieselben sind zwar etwas weniger empfindlich gegen weisses Licht, als Erythrosinplatten, sie sind auch verhältnismässig unempfindlicher gegen grünes und gelbes Licht als Erythrosinplatten, während ihre Blau-Empfindlichkeit überwiegend hervortritt. Allein trotzdem zeigen die Benzopurpurinplatten den Vortheil, dass sie die Region von E bis $D\,^1/_3\,C$ gleichmässiger als breites Sensibilisierungsband wiedergeben, während Erythrosin eine intensivere, sich bei $E\,^1/_2\,D$ zu einem kräftigen Maximum erhebende photographische Wirkung hervorbringt.

Ich benütze Benzopurpurinplatten, sobald ich Absorptionsspectren des Sonnenlichtes in Farbstofflösungen etc. in dem Bezirke E bis über D zu untersuchen habe.

Zur Photographie von lichtschwachen Emissionsspectren ziehe ich Erythrosinplatten (für Grün bis Gelb) oder Cyaninplatten (für Orange und Roth bis C) vor. Als Benzopurpurinbad ist zu empfehlen:

100 cm^3 Wasser
2 „ wässerige Benzopurpurin $4\,B$-Lösung (1 : 400)
$^1/_2$—1 cm^3 Ammoniak.

Das Benzopurpurin $4\,B$ ist zu beziehen von der Anilinfarbenfabrik vormals Bayer in Elberfeld.

Cyaninplatten (Fig. 6 und 7, Tafel I).

«Cyaninplatten» werden durch Baden von Bromsilbergelatineplatten in wässerig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Ammoniak hergestellt. Solche Platten zeigen eine ausserordentlich gesteigerte Empfindlichkeit für Orange und Roth und müssen deshalb mit aller Vorsicht hergestellt werden. Während des Badens der Platten darf nur ganz dunkelrothes Licht verwendet werden und vor der rothen Laterne soll ein Schirm von braunem durchscheinenden Papier angebracht sein; am besten ist es, gar kein Licht während des Badens und Trocknens auf Cyaninplatten fallen zu lassen. Ich benütze das Cyaninbad in derselben Weise, wie ich es im December 1884 beschrieben habe[1]), nämlich:

100 cm^3 Wasser
2 „ alkoholische Cyaninlösung (1:400)
$^1/_2$ „ Ammoniak ($d = 0{\cdot}91$).

Dieses Gemisch muss durch reines Papier[2]) filtriert und rasch verwendet werden, weil es im Lichte bald ausbleicht und dann seine Wirkung zum Theile einbüsst. Auch die alkoholische Cyaninlösung soll im Dunkeln aufbewahrt und überhaupt nicht zu alt sein, wenn sie ihre volle Wirksamkeit zeigen soll. Ich stelle alle 8 Tage die Lösung frisch her.

In dem Bade bleiben die Platten unter beständigem Schwenken 4 Minuten lang, worauf man sie freiwillig an der Luft trocknen lässt.

Die Cyaninplatten besitzen eine geringere Gesammtempfindlichkeit als gewöhnliche Bromsilberplatten oder Erythrosinplatten und müssen je nach Umständen 2—5 mal länger[3]) belichtet werden, wenn sie das Spectrum in allen Theilen (für welche sie überhaupt empfindlich sind) wiedergeben sollen.

Durch Vermehrung des Ammoniakzusatzes in obigem Bade auf 1—2 cm^3 kann man die Empfindlichkeit der Cyaninplatten erhöhen, jedoch werden dann die photographischen Bilder meistens schleierig.

---

[1]) Vergl. pag. 1 dieser Abhandlungen.

[2]) Schumann empfiehlt Filtration über Gläswolle.

[3]) Ich hatte schon Cyaninplatten in den Händen, welche mehr als 10 mal unempfindlicher gegen weisses Licht waren, als Bromsilberplatten.

Sehr gute Resultate gibt auch die etwas umständlichere Schumann'sche Färbungsmethode[1]). Er bringt die Platten zunächst in ein Vorbad von $^1/_4$—2 *cm*^{3} Ammoniak und 100 *cm*^{3} Wasser, worin sich die Schichte lockert. Nach 2 Minuten nimmt man sie heraus und badet sie in einem Gemisch von 100 Theilen Wasser, 1—2 Theilen Ammoniak, 5—10 Theilen Alkohol und 2—5 Theilen alkoholischer Cyaninlösung (1 : 500). Der grössere Alkoholgehalt des Cyaninbades verhindert dessen allzurasche Zersetzung. Da aber alkoholreiche Flüssigkeiten schwer in die Gelatineschichte eindringen, so wird die Schichte durch das ammoniakalische Vorbad gelockert. Die Cyaninplatten sind 8—14 Tage lang vollkommen haltbar. Namentlich im Sommer verändern sie sich beim langen Aufbewahren; es zeigen sich dann im Entwickler unregelmässige Reductionen und es tritt «Randschleier» auf[2]).

Sensitogrünplatten (Fig. 5, Tafel I).

Das Grün aus Paraoxybenzaldehyd und Dimethylanilin[3]) will ich der Kürze halber «Sensitogrün» nennen, weil es sehr empfindlich gegen Alkalien ist (sich damit tief violett färbt) und auch ein guter Rothsensibilisator für Bromsilbergelatine ist.

Bromsilber wird durch diesen Farbstoff stark gelb- und rothempfindlich, indem, ähnlich wie beim Cyanin, ein breites Sensibilisierungsband sich vom Grün bis über *C* erstreckt, welches vor *D* bis gegen *C* sich zu einem breiten Maximum erhebt[4]).

Dieser Farbstoff macht das Bromsilber keineswegs empfindlicher für Spectrumorange oder Roth als Cyanin; es gelang mir bis jetzt nicht, mit Sicherheit die Rothempfindlichkeit des Bromsilbers (gegenüber der Blau-Empfindlichkeit) in demselben Grade zu erhöhen, wie dies beim Cyanin leicht auszuführen ist, allein trotzdem ertheilt das Sensitogrün als Sensibilisator dem Bromsilber Eigenschaften, welche es zu einem schätzbaren Hilfsmittel für die Spectralphotographie lichtstarker Spectren machen.

Das Sonnenspectrum lässt sich auf Sensitogrünplatten sehr gut durch gelbe Gläser hindurchphotographieren, wobei man dann den blauen Theil, sowie den orangefarbigen Theil mit annähernd gleicher Intensität am photographischen Negativ erhält.

Als Bad benütze ich: 100 *cm*^{3} Wasser, 4 *cm*^{3} (beziehungsweise 3—5 *cm*^{3}) Sensitogrünlösung in Alkohol (1 : 400), $^1/_2$ *cm*^{3} Ammoniak (bis 1 *cm*^{3}).

Diese violette Lösung muss filtriert werden und soll bald verwendet werden. Die alkoholische Lösung ist viele Wochen lang haltbar; die mit Wasser und Ammoniak versetzte Mischung aber verdirbt schon nach einem Tage.

Die getrockneten Platten sind mehrere Wochen hindurch haltbar.

Ich halte Sensitogrünplatten für sehr geeignet zu gewissen Zwecken der astronomischen Photographie, zum Beispiel der Sonne, durch rothe Gläser. Da hiebei nur ein schmaler Spectralbezirk zur Geltung kommt, so werden Fehler durch mangelhafte Achromasie der Fernrohre eliminiert. Ähnliche Resultate lassen sich jedoch sicherlich auch mit anderen rothempfindlichen Platten (zum Beispiel Cyaninplatten) erzielen.

---

[1]) Photographisches Wochenblatt, 1885, pag. 395 und 1886, pag. 49 (auch Dingler's Polytechnisches Journal, 1886, Bd. 258, pag. 320).

[2]) Das heisst, eine Platte mit «Randschleier» wird auch ohne vorhergegangene Lichtwirkung im Entwickler reduciert und zwar insbesondere an den Rändern der Platte. Mit der Zeit schreitet der Randschleier gegen die Mitte vor und schliesslich ist die ganze Platte unbrauchbar.

[3]) S. O. Fischer's Jahresbericht f. Chemie, 1881, pag. 452 und Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 1881, pag. 2522.

[4]) Bei schwacher Färbung ist von diesem Maximum wenig bemerklich, sondern nur eine mässige Fortsetzung der Lichtwirkung von Blaugrün angefangen bis Orange. Bei stärkerer Färbung wird die Wirkung der gelben und rothen Strahlen in den angegebenen Grenzen sehr gesteigert und die Spectrallinien prägen sich sehr scharf aus. Bei übermässigem Farbstoffzusatz sinkt die Gesammtempfindlichkeit gegen Licht im Allgemeinen.

Coeruleïnplatten (Fig. 10 und 13, Tafel II).

Die bisher beschriebenen rothempfindlichen Platten zeigen ihre kräftigste Wirkung im Orange und Roth von der Fraunhofer'schen Linie *D* bis *C*. Am empfindlichsten für diese Strahlen sind die Cyaninbromsilberplatten, dann folgen die Sensitogrünplatten, welche die Spectrallinien besonders scharf wiedergeben; weiter für das äussere Roth empfindlich waren Bromsilberplatten gefärbt mit Bleu Coupier und anderen Farbstoffen, welche in meinen früheren Abhandlungen beschrieben wurden[1]).

Hier soll jedoch die Aufmerksamkeit nur noch speciell auf Coeruleïn gelenkt werden, welches mir zur Photographie des rothen Endes des Spectrums — von *D* bis über *A* ins Infraroth — von allen Präparaten die besten Dienste leistete. Coeruleïnplatten geben diesen Bezirk mit einer Gleichmässigkeit und Schärfe, welche in hohem Grade befriedigend ist.

Das Coeruleïnbad wird folgendermassen hergestellt:

Man löst 1 Theil Coeruleïn.S (wasserlösliches, bezogen durch Dr. Schuchardt in Görlitz) in 100 Theilen Wasser auf und vermischt diese Lösung sofort mit ammoniakalischem Wasser in nachstehenden Verhältnissen:

100 cm^3 Wasser
1—1 $^1/_2$ cm^3 Coeruleïn.S-Lösung (1:100)
$^1/_2$ (bis 1) cm^3 Ammoniak ($d = 0{\cdot}91$).

Diese schön grüne klare Flüssigkeit wird ohne Zaudern sofort als Bad für hochempfindliche Bromsilbergelatineplatten 4 Minuten lang verwendet. Platten von geringer Empfindlichkeit eignen sich zu diesem Processe nicht[2]). Die gebadeten Platten sollen in 5—6 Stunden trocken sein.

Die Coeruleïnlösungen sind nicht haltbar; sie zersetzen sich oft schon nach einer Stunde und werden dann trübe.

Die Coeruleïn-Bromsilberplatten zeigen eine hohe Empfindlichkeit für blaues Licht. Die Lichtempfindlichkeit gegen rothes Licht ist dagegen nicht so gross und bleibt in den Regionen *D* bis *C* weit hinter Cyanin zurück. Photographiert man dagegen das Sonnenspectrum, nachdem man vor den Spalt dunkelgelbe Schirme (Chrysoïdinlösungsschirme, Fig. 13) oder rothes Kupferoxydulglas (Überfangglasschirme, Fig. 10) vorgeschoben hat, so tritt die eigenthümliche sensibilisierende Wirkung des Coeruleïns hervor. Das photographische Spectrumbild erscheint nach genügend langer Belichtung von *C* bis über *A* scharf ausgeprägt und namentlich der Bezirk von *D* bis über *A* lässt sich hinter rothen Gläsern mit unvergleichlicher Schärfe der Fraunhofer'schen Linien photographieren.

Man beachte aber wohl, dass die Belichtungszeit unter diesen Umständen 1, 2, ja 5 Minuten im directen Sonnenlicht dauern kann, während Erythrosinplatten in einer Secunde ausexponiert sind und Cyaninplatten unter den gleichen Umständen nur mehrere Secunden lang belichtet zu werden brauchen.

Die Coeruleïnplatten empfehle ich daher ausdrücklich nur für die Photographie des rothen Theiles des Spectrums, sobald starke Lichtquellen zur Verfügung stehen und die Strahlen von geringster Brechbarkeit im sichtbaren Spectrum und dem Beginne des Infraroth abzubilden sind.

Übrigens sei der Umstand der Aufmerksamkeit empfohlen, dass Coeruleïnplatten[3]) auch eine etwas gesteigerte Blau-Empfindlichkeit zeigen und sich (ohne gelbe oder rothe Schirme vor dem Spalte) auch gut zur Photographie des ultravioletten, violetten und blauen Theiles des Spectrums

---

[1]) Vergl. pag. 26 und 41 dieser Abhandlungen.

[2]) Die Bromsilbergelatineplatten sollen am Warnerke-Sensitometer mindestens ungefähr 20° zeigen; solche Platten sind gegenwärtig leicht in den Niederlagen photographischer Gebrauchsartikel zu erhalten.

[3]) Dies gilt nicht nur für Coeruleïn, sondern auch für andere Farbstoffe; diese verhindern dann das Verschwimmen der Linien, welches bei gewöhnlichen Platten (ohne Farbstoffzusatz) bei reichlicher Lichtwirkung nicht selten eintritt, worauf ich schon früher hingewiesen habe. Es wirken aber nicht alle Farbstoffe in gleichem Masse günstig auf die Schärfe der Linien.

eignen, indem sie grössere Schärfe der Linien bewirken; man färbe aber dann die Ptatten etwas stärker ($1^1/_2$ cm^3 Farbe in obiger Vorschrift).

Bei der Photographie des blauen Spectralbezirkes ist keine längere Belichtung nothwendig und das Sonnenspectrum schon in einer Secunde genügend belichtet.

Über die Eignung von Bromsilbergelatineplatten zu genauen Messungen.

Die Messungen der Lage der photographierten Spectrallinien oder Streifen sollen auf der Glasplatte vorgenommen werden und nicht auf photographischen Papiercopien. Das Papier dehnt sich während seiner Behandlung mit den Silber-, Fixierungs- und Waschbädern aus und zwar ungleichmässig. Lässt man das Papier (Albuminpapier oder Salzpapier) freiwillig an der Luft trocknen, so ist das Verziehen desselben in der Regel bei einer geringen Länge von Spectralaufnahmen kaum bemerklich. Allein die Länge des Papieres ändert sich sehr bedeutend, wenn man es mit Kleister oder einem anderen Klebemittel auf Carton unter Streichen und Drücken befestigt. Diese Verzerrung (Ausdehnung) kann 2—10% der ursprünglichen Länge betragen; dies ist ein Betrag, welcher selbst bei geringen Anforderungen an Genauigkeit für die Ortsbestimmung im Spectrum unzulässig ist. Von Messungen an photographischen Papiercopien wäre somit abzusehen.

Messungen über Ortsbestimmungen an spectrographischen Glasbildern bieten aber eine völlig zufriedenstellende Genauigkeit. Ich habe Bromsilbergelatineplatten schon vor längerer Zeit (mit Hilfe von einphotographierten Netzen) auf eine etwaige Verzerrung der Schichte geprüft und bei keiner der untersuchten Proben eine Verziehung, welche den Betrag von $^1/_{6000}$ erreicht hätte, constatieren können[1]. Ferner hat Hasselberg bei einer Reihe von Spectralphotographien auf Bromsilbergelatine und höchst genauen Messungen der Lage derselben an den Glasnegativen nachgewiesen, dass die Genauigkeit der Bestimmung der Wellenlänge sich hiebei auf fünf Stellen erreichen lässt[2], also den höchsten Anforderungen entspricht.

Dies gilt jedoch nur, wenn die Bromsilbergelatineschichte fest am Glase haftet. War die Gelatine, welche zur Herstellung der Emulsion diente, nicht fest, sondern befand sie sich infolge zu langer Digestion in der Wärme im Beginne der Zersetzung, so kann sich die Bildschichte in den Bädern in Bläschen vom Glase abheben, welche dann ungleichmässig antrocknen. Zeigen sich solche Blasen, welche insbesondere während des Waschens nach dem Fixieren bei schlechten Bromsilbergelatineplatten auftreten, so ist die Aufnahme zu genauen Messungen ungeeignet. Das Vorhandensein solcher Blasen entgeht niemals dem Auge des Beobachters, da sie wie grosse Stecknadelköpfe erhaben hervortreten und Erbsengrösse erreichen können.

Aber ein anderer Umstand wird in der Regel weniger beachtet. Manche Bromsilbergelatineplatten zeigen keine glatte Oberfläche, sondern eine wellige Structur, welche vielleicht davon herrührt, dass die erwärmte Gelatine-Emulsion während des Aufgiessens auf die Glasplatte nicht mehr völlig flüssig, sondern halb erstarrt war. Solche Platten geben die geraden Spectrallinien nicht gerade, sondern wellenartig

---

[1]) Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», Bd. II, pag. 25.

[2]) Hasselberg schreibt in den Annal. d. Physik u. Chemie, Neue Folge, Bd. XXVII, 1886, pag. 415: «Man würde in Anbetracht der vielen und lang andauernden Waschungen, denen eine Gelatineplatte behufs Hervorrufung des Bildes unterworfen werden muss, vielleicht den Verdacht schöpfen können, dass eine Verschiebung zweier übereinander gelegter photographischer Spectra durch Verziehen der Haut beim Trocknen hervorgerufen werden könne. Gegen eine solche Annahme sprechen aber mehrere Erfahrungen. Erstens hat Eder für Gelatineplatten die Stabilität der Schichte geprüft, ohne eine den Betrag von $^1/_{6000}$ erreichende Verziehung zu constatiren. Zweitens würden, falls eine merkliche Verziehung stattgefunden hätte, die Abstände der Linien des Sonnenspectrums auf verschiedenen Platten verschieden sein. Innerhalb der Grenzen der möglichen Genauigkeit der Messungen ist dies aber nicht der Fall». Hasselberg lässt eine Tabelle seiner Messungen in der Gruppe der Sonnenlinien bei $\lambda = 4653 \cdot 70$ folgen, welche diese Angaben bestätigen.

gekrümmt wieder. Schon mit einer schwachen Lupe kann man diese wellenartige Verziehung constatieren und solche Platten ausscheiden. Dass der Übelstand von der Präparation der Platten und nicht von der Art der Entwicklung und Fixierung herrührt, schliesse ich aus dem Umstande, dass unter einigen Hundert Platten bloss drei oder vier derselben wellenartige Krümmung der Linien zeigten, während andere unmittelbar früher oder später hervorgerufene Platten die Linien gerade wiedergaben.

Wendet man zwischen dem Entwickeln und Fixieren ein Alaunbad an, oder noch besser ein gemischtes Fixier- und Alaunbad, so wird die Gelatineschichte so gegerbt, dass die möglichste Sicherheit gegen das Verziehen der Schichte gegeben ist.

Verwendbarkeit der mit Farbstoffen sensibilisierten Bromsilbergelatineplatten zu verschiedenen optischen oder astronomischen Zwecken.

Die Platten, welche für Grün, Gelb oder Roth empfindlich gemacht sind, eignen sich naturgemäss zur Photographie aller jener Lichtquellen, welche reich an diesen Strahlen (das heisst «optisch hell») sind. So eignen sich Erythrosinplatten besonders zur Photographie bei Petroleum- oder Gaslicht[1]), zur Photographie vergilbter Documente und Papyrus[2]), zur mikroskopischen Photographie gelb gefärbter mikroskopischer Präparate, zur Aufnahme von Wolken am blauen Himmel nach Unterdrückung des Blau mit gelben Gläsern. Da die vielen Sterne ein röthliches Licht haben und ihr Spectrum im Grün und Gelb sehr intensiv ist, so war vorauszusehen, dass Erythrosinplatten zur Astrophotographie solcher Objecte sehr geeignet sein müssen, was Herr Dr. Lohse am astro-physikalischen Observatorium in Potsdam[3]) und Herr Director Gothard am astro-physikalischen Observatorium in Herény durch sorgfältige Versuche überzeugend nachwiesen. Dasselbe ist bei Mondphotographien zu erwarten.

Schlecht achromatisierte Fernrohre können voraussichtlich zur Photographie brauchbar werden, wenn man mit rothen Gläsern alle anderen Strahlen ausschliesst und nun mit Cyanin-, Azalin- oder anderen rothempfindlichen Platten die photographische Aufnahme macht.

Directe Sonnenphotographien fallen auf Platten, die mit Bleu Coupier oder Coeruleïn gefärbt sind, immer schärfer aus und es sind Überbelichtungen weniger zu fürchten.

Die Eignung sensibilisierter «orthochromatischer» Platten zur Reproduction von Gemälden ist bekannt.

---

[1]) Dr. Mallmann und Scolik stellten sogar Porträt-Photographien in sehr kurzer Belichtungszeit auf Erythrosinplatten her. Ähnlich wirken Azalinplatten.

[2]) Wurde von mir vor einem Jahre nachgewiesen. Die k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien wendet das «orthochromatische» Verfahren zu diesem Zwecke in ausgedehntem Grade an.

[3]) S. Astronomische Nachrichten, 1886.

Erklärung der Lichtdruck-Tafeln (Tafel I und II)

nach Spectrumphotographien auf verschiedenartig gestellten Bromsilbergelatineplatten.

Zur anschaulichen Beurtheilung der Leistungsfähigkeit von Bromsilberplatten, welche nach den angegebenen Methoden für verschiedene Spectralfarben sensibilisiert wurden, wurde eine Anzahl meiner Spectrumphotographien in Lichtdruck vervielfältigt. Sie sind als Tafel I und II beigegeben. Sollten vielleicht bei der Wiederholung der von mir angegebenen Methoden unter Ausserachtlassung der nöthigen Vorsichtsmassregeln andere Forscher nicht allsogleich die in der Abhandlung beschriebenen Resultate in gleich günstigem Grade erzielen, so wird eine Betrachtung meiner Photographien[1]) deutlicher, als es mit vielen Worten möglich ist, das von mir erreichte Resultat klar vor Augen legen. Diese Photographien machen keinen Anspruch auf vollendete Wiedergabe aller vorhandenen Linien; sie sind nichts anderes als Belege, in welchen Spectralbezirken durch die Sensibilisatoren die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers gesteigert wurde.

Diese Belege zeigen eine kleine Auswahl aus meinen Untersuchungsreihen. Ich zweifle nicht, dass andere Experimentatoren mit einzelnen Farbstoffen noch bessere Erfolge betreffs Steigerung der Farbenempfindlichkeit erzielen werden, wenn sie mit dem einen oder dem anderen Farbstoff sich eingehend befassen und die unter den jeweiligen Umständen günstigsten Versuchsbedingungen ermitteln.

Zu meinen Untersuchungen diente der Steinheil'sche grosse Spectrograph mit drei Prismen, welcher auf pag. 5 dieser Abhandlungen abgebildet und beschrieben ist.

Fig. 1, Tafel I zeigt die Photographie des Sonnenspectrums auf gewöhnlicher Bromsilbergelatine. Belichtungszeit ungefähr $1/4$ Secunde. Bei längerer Belichtung würde sich die Wirkung so weit ins Ultraviolett erstrecken, wie bei irgend einer anderen hier abgebildeten Photographie, aber die Deutlichkeit der Fraunhofer'schen Linien im Blau wäre verschwunden.

Fig. 2, Tafel I zeigt das Sonnenspectrum auf Erythrosinplatten. Belichtungszeit $1/3 - 1/2$ Secunde. Das ultraviolette bis blaue Spectrumbild ist ungefähr dasselbe wie beim vorigen, aber es tritt das Sensibilisierungsmaximum zwischen E bis D auf. Die Linie D ist auf den meisten derartigen Aufnahmen noch deutlich sichtbar[2]).

Fig. 3, Tafel I zeigt den Effect eines gelben Glases vor dem Spalt des Spectralapparates bei Erythrosinplatten. Belichtungszeit 1 Secunde. Das Ultraviolett und Violett kommen bei dieser kurzen Belichtung fast nicht zur Wirkung, das Blau schwach; dagegen tritt das Grün und Gelb vor E bis D sehr kräftig hervor. Solche Platten sind zur «orthochromatischen» Photographie geeignet, die Wirkung im Gelb und Grün über jene im Blau und Violett überwiegt.

Fig. 4, Tafel I ist auf einer mit Benzopurpurin 4 B gefärbten Bromsilberplatte (mit gelber Glasscheibe) aufgenommen. Das Band der Sensibilisierung ist breiter, aber weniger intensiv als bei Erythrosinplatten. Die Wirkung des Spectrums ist von Orange bis Violett ziemlich gleichmässig (ähnlich wirkt der Farbstoff Congo).

Fig. 5, Tafel I zeigt die Wirkung der Sensitogrünplatten. Ich wendete sie mit gelbem Glas an. Man muss meistens länger als bei Cyaninplatten belichten, da die relative Orange-Empfindlichkeit geringer ist. Trotz des gelben Glases ist bei diesem Bilde die Wirkung im Orange nicht stärker als im Blau. Die Fraunhofer'schen Linien treten scharf und deutlich hervor.

---

[1]) Dieselben sind selbstverständlich frei von jeder Retouche. Nicht einmal Staubflecken sind abgedeckt worden, was ganz ohne Nachtheil für die Genauigkeit hätte vorgenommen werden können.

[2]) Bromeosin oder andere Eosinsorten wirken nicht so günstig auf quantitative Farbenempfindlichkeit.

Fig. 6, Tafel I zeigt das Spectrumbild auf Cyaninplatten unter Einschaltung von gelbem Glas. Belichtungszeit 4—8 Secunden. Da die relative Orange-Empfindlichkeit bei Cyaninplatten (gegenüber der Blau-Empfindlichkeit) nicht so gross ist, wie bei Erythrosinplatten, so musste länger belichtet werden, als bei diesen. Dadurch gelangte aber neben Orange mehr von den blauen Strahlen zur Wirkung, so dass man die photographische Wirkung bis über *M* verfolgen kann.

Fig. 7, Tafel I ist die Photographie des Sonnenspectrums auf einer Cyaninplatte (Belichtungszeit 2 (bis 10) Secunden. Durch diese längere Belichtung gelangte das Ultraviolett zur Wirkung[1]). Im Grün tritt ein Minimum der Wirkung ein; bei *D* bis *C* (und bis *B*) ein Maximum.

Fig. 8, Tafel II. Bromsilberplatte gefärbt mit Grün aus Toluylaldehyd. Belichtungszeit 2 Minuten hinter gelbem Glase. Dient zugleich als typisches Beispiel der sensibilisierenden Wirkung von Methylgrün, Brillantgrün etc.

Fig. 9, Tafel II. Bromsilberplatte gefärbt mit Bleu Coupier[2]). Belichtung 1—5 Minuten. Diese Photographien zeigen sehr deutlich den Unterschied der Wirkung von gelbem Glas (Fig. 9) und Chrysoïdinwannen (Fig. 12). Im ersteren Falle ist das Ultraviolett geschwächt, obschon bei der enorm langen Belichtung dieser Bezirk auch noch etwas zur Wirkung gelangt. Bei Benützung des Chrysoïdinschirmes wirkt das Ultraviolett und Violett fast ungeschwächt, dagegen ist das Blau und Grün unterdrückt. Die Linien im Grün bis Roth treten deutlicher hervor. Überhaupt ist die Schärfe der Linien am Negativ gross. (Man erkennt dies besonders an Fig. 9. An den Originalnegativen sind alle Spectren viel schärfer gezeichnet als in der Papiercopie!)

Fig. 10, Tafel II. Sonnenspectrum auf einer Coeruleïnplatte hinter rothem Glase. Belichtung 1—5 Minuten. Es fehlt Ultraviolett, Violett; etwas Blau kommt zur Wirkung, Grün und Gelb fehlen. Von *D* bis über *A* erscheint das Spectrum sehr intensiv und mit scharfen Linien *(A, a, B, C)*.

Fig. 11, Tafel II ist das zum Vergleiche beigegebene Spectrumbild auf gewöhnlicher Bromsilbergelatine (ohne Farbstoffzusatz) hinter Chrysoïdinschirmen. Die Wirkung ist trotz längerer Belichtung im weniger brechbaren Theile weit zurückgeblieben im Vergleiche mit Coeruleïnplatten; aber trotzdem kann man die Wirkung weit bis ins Orange verfolgen, was nicht so deutlich möglich ist, wenn man ohne Schirme arbeitet.

Fig. 12, Tafel II zeigt eine mit Bleu Coupier sensibilisierte Platte hinter einem Chrysoïdinschirme. Dieser Farbstoff wurde bereits auf pag. 45 und 50 näher beschrieben.

Fig. 13, Tafel II zeigt eine Coeruleïnplatte hinter einem Chrysoïdinschirme. Ausser dem unterdrückten blauen Bezirk finden wir das ganze Spectrum photographiert von Ultraviolett bis über *A*. Belichtungszeit 90 Secunden. Diese Platte gibt alle Spectralbezirke gut wieder. Bei der Herstellung der Lichtdrucke wurde die Linie *A, a, B, C* besonders berücksichtigt und es wurde die Copie nicht so lange belichtet, dass die Linien in den anderen Bezirken genügend copiert waren, weshalb die betreffenden Stellen weiss erscheinen. Am Originalnegativ ist das ganze Linienspectrum sichtbar.

Fig. 14 und 15, Tafel II zeigen die Anwendbarkeit von Erythrosinplatten zur Photographie von lichtschwachen Spectren. Die obere Hälfte (Fig. 14) ist das sogenannte Swan'sche Spectrum (blauer Theil der Bunsen'schen Flamme). Belichtungszeit 12—36 Stunden. Darunter befindet sich zum Vergleich die Spectrumphotographie von brennendem Magnesium. Die Wirkung erstreckt sich von *D* bis Ultraviolett. Das Sensibilisierungsmaximum tritt unverkennbar hervor. Im Swan'schen Spectrum kommen demzufolge Liniengruppen im Grün bis Gelb in der Photographie zum Vorschein, welche man auf gewöhnlichen Platten nicht mehr photographieren könnte.

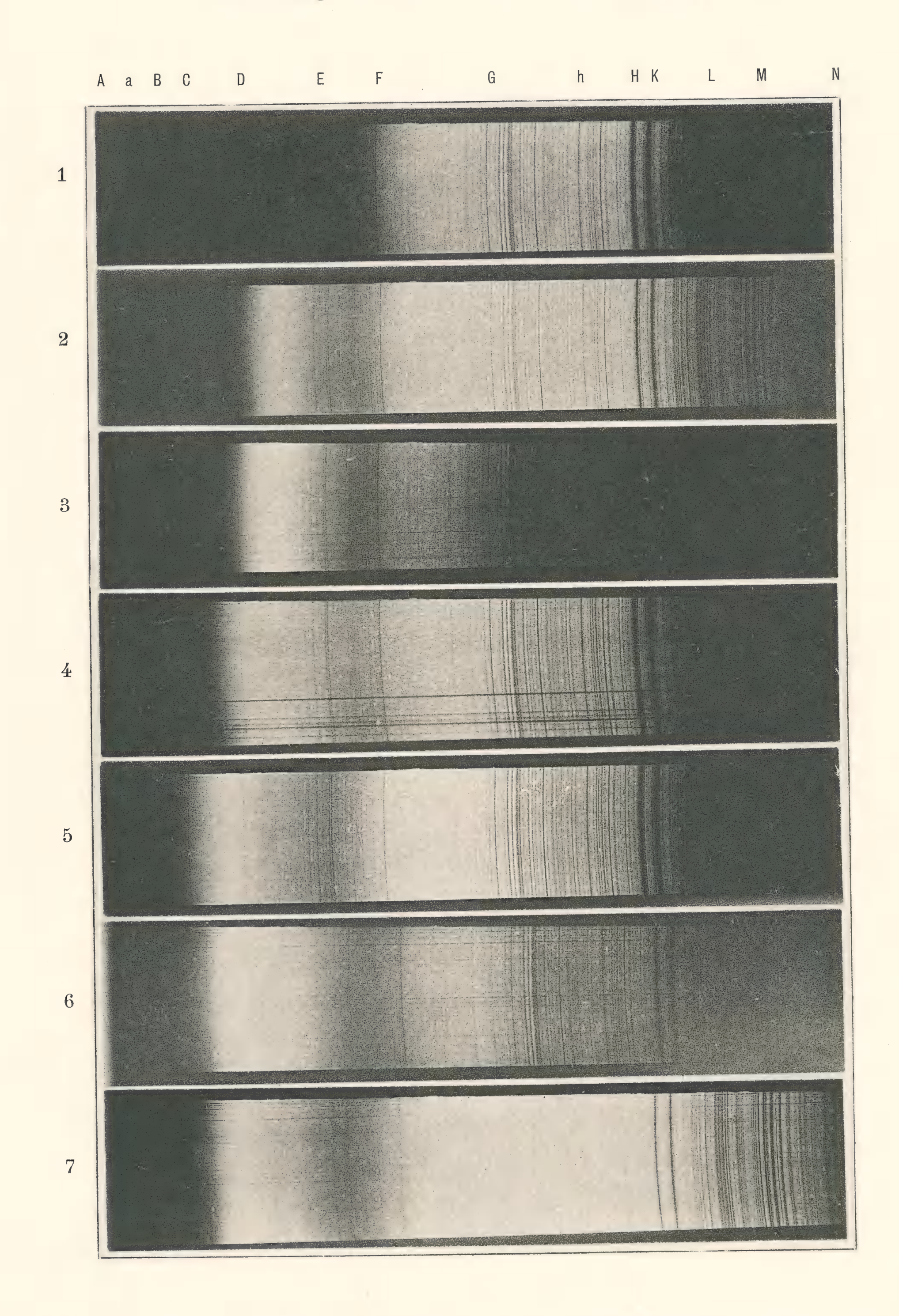
Dadurch ist wohl die Eignung der hier beschriebenen photographisch-spectroskopischen Methoden zur Genüge nachgewiesen.

---

[1]) In demselben Grade wäre auch auf gewöhnlichen Platten oder Erythrosinplatten das Ultraviolett bei längerer Belichtung zur Wirkung gelangt.

[2]) Vergl. pag. 41 dieser Abhandlungen.

Photographien des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatine- und verschiedenartig sensibilisierten Trockenplatten.

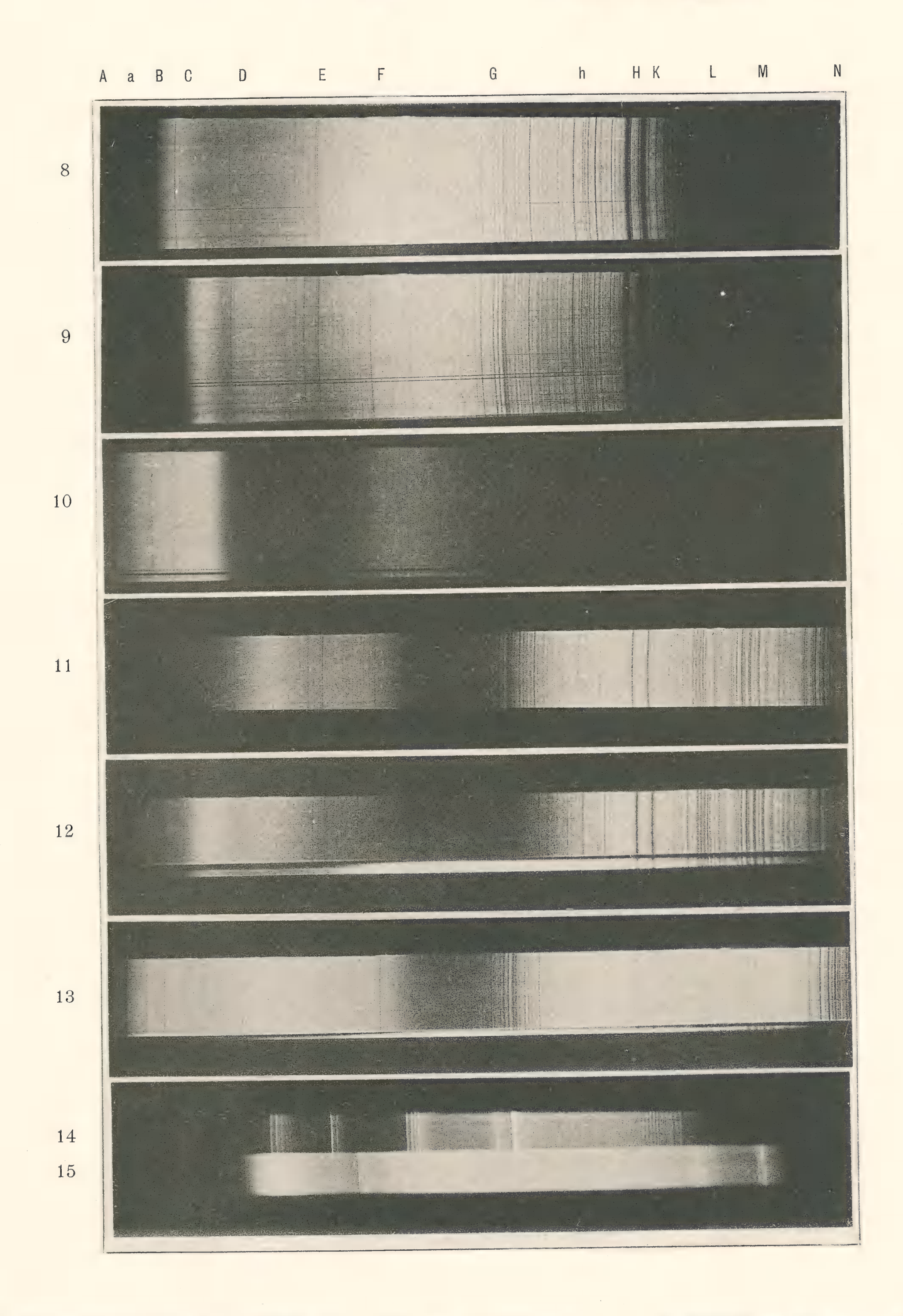


1. Gewöhnliche Bromsilbergelatineplatte. — 2. Erythrosinplatte. — 3. Erythrosinplatte hinter Gelbfilter. — 4. Mit Benzopurpurin 4 *B* gefärbte Bromsilbergelatineplatte hinter Gelbfilter. — 5. Sensitogrünplatte. — 6. Cyaninplatte hinter Gelbfilter. — 7. Cyaninplatte.

Lichtdruck der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien.



Photographien des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatine- und verschiedenartig sensibilisierten Trockenplatten.



8. Bromsilbergelatineplatte, gefärbt mit Grün aus Toluylaldehyd. — 9. Bromsilbergelatineplatte, gefärbt mit Bleu Coupier. — 10. Coeruleïnplatte hinter rothem Glase. — 11. Gewöhnliche Bromsilbergelatineplatte (ohne Farbstoffzusatz) hinter Chrysoïdinschirm. — 12. Bromsilbergelatineplatte, sensibilisiert mit Bleu Coupier hinter einem Chrysoïdinschirme. — 13. Coeruleïnplatte hinter einem Chrysoïdinschirme. — 14, 15. Swan'sches Spectrum und Spectrum des brennenden Magnesiums auf Bromsilbergelatineplatten.

Lichtdruck der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien.



Photochemische Erscheinungen und die Undulations-Theorie des Lichtes.

Von

J. M. Eder.

Aus einem Vortrage des Verfassers gelegentlich der Daguerre-Feier der Wiener Photographischen Gesellschaft am 15. October 1889.

Beobachten wir die wissenschaftlichen Erklärungsversuche für die seit Daguerre entdeckten photographischen Hervorrufungsprocesse des unsichtbaren Lichtbildes, so fallen die einfachen Erklärungsversuche zur Zeit der Erfindung der Daguerreotypie auf, welche die Condensierung der Quecksilberdämpfe nach dem Principe der Moser'schen Hauchbilder erklären. Analog wäre die Anziehung von zartem Silberschlamm aus der Entwicklerflüssigkeit beim Entwickeln einer nassen Collodionplatte, bei welcher jedoch die Unzulänglichkeit jener allzu einfachen Anschauung zu Tage tritt. Beide Entwicklungsmethoden scheinen nicht zu gestatten, dass man über eine gewisse Grenze der Empfindlichkeit hinauskommt. Es war die Erreichung der höchsten Lichtempfindlichkeit dem chemischen Entwicklungsprocesse des Bromsilbers vorbehalten, bei welchem das vom Lichte afficierte Bromsilbermolecül selbst im Entwickler reduciert wird. Die bis jetzt erreichte Grenze der Empfindlichkeit scheint durch Abänderungen der Entwicklersubstanz nicht überschritten werden zu können, denn die unter sich verschiedensten Körper (Eisenoxalat, hydroschweflige Säure, Pyrogallol, Hydrochinon, Pyrocatechin, amidonaphtolsulfosaures Natrium, Paraphenylendiamin) geben als Entwickler ziemlich genau denselben Empfindlichkeitsgrad der Bromsilberplatten. Günstiger waren die Versuche, das Bromsilbermolecül selbst geeigneter zur Wechselwirkung für Licht und chemische Zersetzung zu machen.

Die moderne Optik baut sich vollständig und mit überwältigender Sicherheit auf dem Undulationsprincipe des Lichtes auf. Es erscheint von Belang, die photochemischen Erscheinungen sammt den neu entdeckten Farbensensibilisatoren nach demselben Principe zu erklären und die modernen Anschauungen von Wellenbewegungen des Lichtes, der allen Körpern eigenen inneren Molecularbewegung und der Absorptionserscheinungen zu betrachten.

Die innere Molecularbewegung wird beherrscht: 1. durch diejenigen Kräfte, welche von Molecül zu Molecül wirken, das heisst physikalische Molecularkräfte; 2. durch diejenigen, welche von Atom zu Atom wirken, das heisst chemische Kräfte, welche die chemische Constitution, beziehungsweise die chemische Zersetzung der Molecüle bewirken.

Wenn eine eintreffende Lichtwelle mit der inneren Eigenschwingung des Molecüls im Einklange schwingt, so wirkt die Lichtwelle auf das Molecül ein und vermehrt die Amplitude des schwingenden

Molecüls. Dabei wird die Lichtwelle verbraucht; sie hat Arbeit geleistet. Lebendige Kraft kann in andere Erscheinungsformen verwandelt werden und es kann die absorbierte Lichtwelle, wie bereits von mir in einer früheren Abhandlung[1]) erwähnt wurde, chemische Arbeit, Wärme-Entwicklung etc. veranlassen. Das interprätiert das erstgenannte Phänomen. Nehmen wir an, dass die Lichtwelle die Amplitude der Eigenschwingung der Molecüle sehr bedeutend steigert, so kann beim Überschreiten einer gewissen Grenze ein Zerreissen des Molecularverbandes eintreten, das heisst, es ist eine photochemische Zersetzung vor sich gegangen. Nach der Undulationstheorie erfüllt der Träger des Lichtes, der Aether, alle Räume zwischen den Molecülen in Atomen der Körper und ist durch die innere Molecularbewegung der Körper gezwungen, sich in gleich schnellen und gleich grossen Schwingungen oder Rotationen zu bewegen, aus welchen die Bewegungen der Molecüle selbst bestehen. Der vom Lichte getroffene Körper nimmt nur diejenigen Schwingungen aus den Aetherwellen seiner Umgebung auf, mit welchen seine Molecüle selbst schwingen oder zu schwingen im Stande sind.

Nennen wir die spectroskopisch festgestellte Wellenlänge desjenigen Lichtstrahles, welche von einer Substanz am stärksten absorbiert wird, $= \lambda$, die Geschwindigkeit des Lichtes $(v) = 229.000$ *km* und n die zu suchende Anzahl der Schwingungen der absorbierenden Molecüle, so ergibt sich die Gleichung

$$n = \frac{v}{\lambda}.$$

Von absorbierenden Substanzen, welche eine Absorption für verschiedenartige Lichtstrahlen zeigen, kommt die intensivste Absorption zumeist in Betracht; diese charakterisiert die Hauptschwingungen des Molecüls, ebenso wie — nach einem guten Gleichnis von Dr. Krüss — die intensivsten Schwingungen einer Stimmgabel oder Saite den charakteristischen Hauptton derselben erzeugen. Bei einer Stimmgabel wird der Ton umso lauter, je grösser die Amplitude ist; beim Lichte wird die Intensität grösser. Man kann folgern, dass eine grössere Intensität in der Absorption des Lichtes bewirkt wird durch eine grössere Amplitude der Schwingungen der Molecüle im absorbierenden Medium.

Bromsilber in Form von Gelatine-Emulsion zeigt das Maximum der Absorption für Licht von einer Wellenlänge $= 450\ \mu\mu$; daraus berechnet sich nach obiger Formel, dass das Molecül des Bromsilbers zur Ausführung einer Hauptschwingung eine 664 Billiontel-Secunde bedarf. Thatsächlich wirkt Licht von derselben Schwingungszahl am kräftigsten auf Bromsilber ein, mit anderen Worten, es vermehrt die Amplitude der inneren Molecularschwingungen des Bromsilbers in so kräftiger Weise, dass ein Zerfall des Molecüls eintritt oder beginnt, welchen die photographischen Entwickler fortsetzen, so dass eine kräftige Reduction entsteht.

Daneben sind auch zahlreiche Nebenschwingungen vorhanden, welche im Innern der Bromsilbermolecüle bewirken, dass das Bromsilber auch andere Lichtwellen von längerer oder kürzerer Schwingungszahl aufnimmt, wodurch das Licht verbraucht wird. Da jedoch diese Nebenschwingungen weniger kräftig sind und deshalb mit den Lichtwellen weniger in Wechselwirkung treten können, so muss intensiveres Licht vorhanden sein, damit sich die Schwingung und Amplitude der inneren Molecularschwingungen bis zum Zerreissen des Molecüls steigert, mit anderen Worten, das Bromsilber besitzt eine geringe Lichtempfindlichkeit für solche Strahlen. Zum Beispiel wird Licht vom äussersten Roth bis ins äusserste Ultraviolett vom Bromsilber absorbiert, jedoch in geringerem Masse und der photochemische Process geht auch im schwächeren Grade vor sich.

Die geringe Gelb- oder Rothempfindlichkeit des Bromsilbers ist bekannt; sie wird grösser, wenn man das Bromsilber mit Ammoniak digeriert u. s. w.; zum Beispiel wird Bromsilber nur in geringem Grade von gelbgrünem Lichte, welches mit einer Wellenlänge von $563\ \mu\mu$ (entsprechend einer Schwingungsdauer von einer 531 Billiontel-Secunde) schwingt, verändert.

---

[1]) Vergl. pag. 1 dieser Abhandlungen.

Dieses Licht wird auch in geringem Grade absorbiert; es ist die innere Bewegung des Bromsilbermolecüls nur mit nebensächlichen Schwingungen im Einklange mit den erwähnten Lichtstrahlen und das Licht mit der Schwingungszahl von einer 531 Billiontel-Secunde kann nur schwer die Amplitude der Schwingungen des Bromsilbermolecüls bis zur Zerreissung des Atomencomplexes steigern.

Betrachten wir den Effect einer anderen chemischen Substanz, welche eine innige Verbindung — sei es auf chemischem Wege oder durch Molecular-Attraction — mit dem Bromsilber eingeht und nun seinerzeit Licht von 563 $\mu\mu$ Wellenlänge absorbiert und nach der vorher angegebenen Formel zur Ausführung einer Schwingung eine 531 Billiontel-Secunde braucht.

Ein solcher Körper ist das Erythrosin; es absorbiert in alkoholischer Lösung am stärksten Licht von 529 $\mu\mu$ Wellenlänge, während das damit gefärbte Bromsilber Licht von 563 $\mu\mu$ Wellenlänge absorbiert. Trifft nun ein einfallender gelbgrüner Lichtstrahl von der Wellenlänge 563 das mit Erythrosin gefärbte Bromsilber, so findet er Erythrosinmolecüle vor, welche am stärksten mit der Lichtwelle im Einklange schwingen und dieselbe verbrauchen. Die Lichtwelle kann die Amplitude der Schwingungen des Erythrosinmolecüls bei fortgesetzter Einwirkung bis zum Zerfalle desselben steigern und kann zum Beispiel das Erythrosin an und für sich bleichen. Andererseits kann aber auch das gleichzeitig vorhandene Bromsilbermolecül durch die gesteigerten Schwingungen des Farbstoffes mitgerissen werden und dadurch die bis dahin nebensächlichen Schwingungen des Bromsilbers zu einer Hauptschwingung steigern und den Zerfall des Bromsilbermolecüls bewirken.

Daraus erklärt sich für die Beobachtung, warum Farbstoffe, welche schmale Absorptionsstreifen zeigen, also die Hauptschwingungen der Molecüle auf eine enge Zone im Spectrum beschränken, in der Regel kräftiger sensibilisieren, weil wahrscheinlich das Mitreissen der Bromsilbermolecüle leichter erfolgt, wenn eine eng begrenzte Angriffszone gegeben ist.

Das Jodsilber ist sehr schlecht durch Farbstoff zu sensibilisieren, wahrscheinlich, weil es die Hauptschwingung entsprechend den blauen Strahlen des Spectrums besitzt und die Molecularbewegung nur in sehr geringem Masse oder gar nicht im Einklange mit den langwelligen Lichtstrahlen erfolgt, weshalb auch die Wirkung der beigemengten absorbierenden Farbstoffe zu schwach zu sein scheint, um die träge Bewegung der Jodsilbermolecüle bis zur Zerreissung des Atomencomplexes zu steigern. Beim Bromsilber, welches eine allgemeine Empfindlichkeit für verschiedene Lichtstrahlen besitzt, liegt das Verhältnis günstiger.

Daraus ergibt sich die mit der experimentellen Beobachtung übereinstimmende Thatsache, dass die Farbensensibilisatoren für Bromsilber, welche in der orthochromatischen Photographie eine so eminent wichtige Rolle spielen, stets das Bromsilber in der Nachbarschaft jener Regionen des Spectrums sensibilisieren, welche sie selbst absorbieren. Sie schwingen nämlich im Einklange mit den von ihnen absorbierten Lichtstrahlen und bringen durch die gesteigerte Amplitude der Molecularschwingungen des Farbstoffes das Bromsilbermolecül in gesteigerte, damit im Einklange befindliche Schwingungen, wodurch die Lichtwelle die innere Molecularbewegung des Bromsilbers bis zur Zerreissung steigert. Dadurch ist der Zusammenhang der Absorption der Farbstoffe mit der optischen Sensibilisierung an der Hand der Undulationstheorie erklärt.

Zur Geschichte der orthochromatischen Photographie mit Erythrosin.

Von

J. M. Eder.

(Photographische Correspondenz, 1890, pag. 455.)

Die orthochromatische Photographie mit Bromsilbergelatine hat in der Gegenwart durch die Einführung des Erythrosins einen erheblichen Aufschwung genommen, indem dieser Farbstoff der kräftigste Sensibilisator der Eosingruppe ist und sämmtliche gegenwärtig von den Fabrikanten erzeugten und in den Handel gebrachten orthochromatischen Platten Erythrosin enthalten, obschon die Fabrikanten in der Regel daraus ein Fabriksgeheimnis machen. Da die Einführung der orthochromatischen Emulsion die moderne Photographie gewissermassen in neue Bahnen lenkte, so ist die Geschichte der Entdeckung dieses allgemein acceptierten Sensibilisators von einigem historischen Interesse.

Im April-Hefte der Photographischen Correspondenz vom Jahre 1884, pag. 95, publicierte ich eine «Vorläufige Mittheilung über die Farbenempfindlichkeit von Gelatine-Emulsion», worin es heisst: «Eosin für sich allein hat wenig Effect, mit Ammoniak aber zeigt sich sowohl nass als trocken eine starke Steigerung für Gelb und Gelbgrün und zwar gilt dies nicht nur von dem Bromeosin, welches Attout und Clayton in Frankreich privilegiert wurde, sondern auch von Jodeosin, welches bis jetzt nicht versucht wurde und vielleicht dieselbe Eigenschaft noch stärker zeigt».

Diese Publication war damals insoferne von Wichtigkeit, als die Firma Attout (genannt Tailfer) und Clayton ein französisches Patent (Nr. 152645 vom 13. December 1882) auf «vierfach bromiertes Phtaleïn» oder «Eosin» genommen hatten; daraus geht nicht nur hervor, dass dieselben von der analogen oder besseren Wirkung des jodierten Productes (das ist Jodeosin oder Erythrosin) keine Kenntnis hatten, sondern es war auch für die Fabrikanten ein neuer Weg eröffnet worden, weil sie durch diese meine Publication unabhängig von dem patentierten Bromeosin wurden und ohne Patentstreitigkeiten befürchten zu müssen, das Jodeosin zur Fabrication von orthochromatischen Platten verwenden konnten.

Noch am 30. April 1884 (Photographische Correspondenz, 1884, pag. 121) liess ich eine zweite Mittheilung folgen, wo ich die Steigerung der Farbenempfindlichkeit von Chlorjodsilber durch Eosin gegen gelbgrüne Strahlen beschrieb.

Am 12. August 1884 beschrieb ich die Vorzüge des Jodeosin gegenüber dem Bromeosin ganz deutlich in Nr. 283, pag. 224 der Photographischen Correspondenz, Jahrgang 1884. In meiner Ab-

handlung heisst es wörtlich: «Schon früher habe ich darauf hingewiesen, dass Jodeosin[1]) günstiger als Bromeosin wirken kann. Neuerdings versuchte ich Eosin gelblich, Erythrosin gelblich[2]), Erythrosin bläulich, Rose bengal, das sind sämmtlich sogenannte Eosinfarben. Dabei zeigte Eosin gelblich (Bromeosin) und Rose bengal die quantitative schwächere Wirkung auf Brom- und Bromjodemulsionen (mit Silberoxyd-Ammoniak) als Eosin bläulich (Jodeosin) und Erythrosin. Auch war das Band der stärksten «Gelbwirkung» bei Eosin bläulich und Erythrosin weiter nach Orange gerückt als bei den Farbstoffen in der gelben Nuance, was der Lage der Absorptionsstreifen entspricht. Bei allen diesen Farben erhöhte Ammoniak die absolute Empfindlichkeit im allgemeinen und die Empfindlichkeit im Gelbgrünen insbesondere. Badet man zum Beispiel die Platte 2 Minuten in einer Lösung von 0·08—0·12 *g* Eosin, Erythrosin oder Rose bengal in 100 cm^3 Wasser und 3 cm^3 Ammoniak, so ist der Streifen der «Gelbempfindlichkeit» fast doppelt so breit und erstreckt sich viel kräftiger bis *b* als ohne Ammoniak».

Daran schloss ich eine Beschreibung meiner Versuche mit Emulsionen, welche in der Substanz mit Eosin versetzt waren und beschrieb die Herstellung von ammoniakalischen Bromsilbergelatine-Emulsionen durch Zusatz von Eosin bläulich (Erythrosin) während des Mischens der Emulsion und darauffolgender Digestion, wodurch ich gleichfalls eine deutliche Sensibilisierung im Gelb erhielt.

Die Ergebnisse dieser meiner Untersuchungen über die Verwendung von Farbstoffen als Sensibilisatoren im Gelatine-Emulsionsverfahren theilte ich nicht nur in diesen citierten Abhandlungen mit, sondern hielt auch einen längeren Festvortrag über «Bromsilbergelatine und orthochromatische Platten» in der Festsitzung des «Vereines zur Pflege der Photographie und verwandter Künste zu Frankfurt a. M.» am 10. September 1884, welcher Vortrag auszugsweise in der Photographischen Correspondenz, 1884, pag. 311 veröffentlicht wurde. Damals theilte ich nicht nur die oben erwähnten, von mir publicierten Ergebnisse mit, sondern belegte auch den Vortrag durch Demonstration der von mir damals gefundenen wichtigeren Sensibilisatoren und legte eine Anzahl orthochromatischer Gemäldereproductionen vor; dies ist ein Beweis, dass ich noch vor dem September 1884 die Ergebnisse meiner photochemischen Studien ins Praktische übertragen hatte. Auch damals nannte ich unter den Farbstoffen, welche zur orthochromatischen Photographie brauchbar sind: Eosin, Methylviolett, Erythrosin, Cyanin und andere. Dass meine in der Festsitzung am 10. September in Frankfurt vorgelegten orthochromatischen Reproductionen auch vom praktisch-photographischen Standpunkte gelungen waren, beweist folgender Passus im Nachtrag zum Sitzungsprotokolle (Photographische Correspondenz, 1884, pag. 311): «Redner legt eine farbige Stickerei als Original vor, deren Farbenzusammenstellung für das gewöhnliche Verfahren sehr ungünstig ist und zeigt die in dieser Weise hergestellte Photographie so abweichende Effecte, dass sie gar nicht als Copie des Originals dienen kann; eine zweite, nach der neuen Methode gefertigte, stimmt mit den Farbeneffecten des Originals vollständig überein.

Ein zweites Bild, «Landschaft» von Hildebrand, spricht noch auffallender für die Theorie des Herrn Dr. Eder (Sonnenuntergang, rothgelbe Wolken im blauen Himmel). Der Effect des Gemäldes ist der, dass die gelben Wolken hell aus dem dunkleren Abendhimmel heraustreten. Auf der gewöhnlichen Photographie ist dasselbe gerade entgegengesetzt, indem man glaubt, schwarze Gewitterwolken am hellen Himmel aufsteigen zu sehen. Das orthochromatische Bild entspricht aber ganz der Wirkung des Originals. Mit noch anderen Bildern, wie zum Beispiel einer «Landschaft» mit Figuren von Böhm, einer «Gemüsehändlerin» (Aquarell) u. s. w., weiss der Redner die Richtigkeit seiner Theorie auf das eclatanteste zu beweisen . . .»

---

[1]) Um Missverständnisse zu vermeiden, bemerke ich, dass der Ausdruck «Jodeosin» dasselbe wie «Erythrosin» bedeutet und beide Namen von verschiedenen Theerfarbenfabriken gewählt wurden, um dasselbe Product zu bezeichnen, was in der Farbenindustrie häufig geschieht.

[2]) «Erythrosin gelblich» besteht der Hauptsache nach aus Bromeosin.

Die Resultate meiner Arbeiten mit Erythrosin und den anderen von mir damals untersuchten sensibilisierenden Farbstoffen legte ich Jedermann vor, welcher sich dafür interessierte und unter Anderen auch Herrn Ch. Scolik, welcher im Jahre 1884 nach dem Auftauchen der Prof. Vogel'schen Azalinplatten Versuche (damals noch im Atelier Kroh in der Piaristengasse) anstellte und in der Plenarversammlung der Wiener Photographischen Gesellschaft vom 7. October 1884 darüber Mittheilung machte[1]).

Gleichzeitig wollte Herr Scolik selbst Versuche mit Farbensensibilisatoren anstellen und besuchte mich in dem chemischen Laboratorium der alten k. k. Staatsgewerbeschule in Wien (damals noch im I. Bezirk, Annagasse), welchem ich damals vorstand und wo ich meine photochemischen Versuche ausführte; über sein Ersuchen um eine Probe jenes Eosins, welches ich in den oben erwähnten Abhandlungen empfohlen hatte, gab ich Herrn Scolik eine Probe von Schuchardt'schem «Eosin bläulich» (Erythrosin). Da die mir zur Verfügung stehende Quantität dieses Farbstoffes sehr klein war und ich nur mehr einen kleinen Rest des Erythrosins abgeben konnte, so theilte ich mit, dass diese Farbe von Schuchardt in Görlitz bezogen worden sei und rieth Herrn Scolik an, mit diesem «Eosin bläulich» (das ist Erythrosin) die Herstellung farbenempfindlicher Platten zu beginnen. Die Richtigkeit dieser Darstellung geht aus der offenherzigen und unumwundenen Mittheilung Herrn Scolik's selbst hervor. In dem ersten Aufsatze, den Herr Scolik über «farbenempfindliche Verfahren» schrieb und in der Photographischen Correspondenz vom Jahre 1884, pag. 319 publicierte, heisst es wörtlich: «Zu vergleichenden Versuchen mit von mir selbst erzeugten orthochromatischen Platten verwendete ich vorzugsweise Cyanin und Eosin (bläulich), weil mir nach den Instructionen des Herrn Prof. Dr. Eder und den belangreichen Arbeiten Schumann's[2]) gerade diese am beachtenswertesten erschienen».

Daraus geht deutlich hervor, dass ich nicht nur das erste Mal das Erythrosin als Sensibilisator benützte, sondern auch dessen Vortheile als Sensibilisator für Gelb und Grün aussprach und die Anregung gab, dass andere Experimentatoren das Erythrosin weiters versuchten. Auch beschrieb ich in meiner Abhandlung: «Über das Verhalten der Haloïdverbindungen des Silbers gegen das Sonnenspectrum und die Steigerung ihrer Empfindlichkeit durch Farbstoffe» (vergl. pag. 1 ff. dieser Abhandlungen), welche am 4. December 1884 der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien überreicht und in den Sitzungsberichten derselben veröffentlicht wurde, das spectroskopische Verhalten des «blaustichigen Eosins».

Hiermit glaubte ich genug gethan zu haben, um das Erythrosin in die orthochromatische Photographie einzuführen, umso mehr, als Herr Scolik später mit Herrn Dr. Mallmann zu gemeinschaftlichen Versuchen über orthochromatische Platten zusammentrat und beide in ihrem Vortrage am 16. Februar 1886 ausdrücklich angaben, dass sie auf meinen Befunden weiter bauten. In diesem Vortrage, welcher in der Photographischen Correspondenz, 1886, pag. 135 abgedruckt ist, heisst es: «In der Fachliteratur liegen einige kurze Angaben vor über die Farbstoffe der Eosingruppe, als Bad angewendet; dieselben sind theilweise von Herrn Prof. Eder, der im Jahrgange 1884 der Photographischen Correspondenz speciell auch für Erythrosin-Ammoniak ein Badrecept angab, das jedoch die Farbstofflösung in einer Concentration vorschreibt, welche die Totalempfindlichkeit herabdrückt. Eder ergänzte in seiner Akademie-Abhandlung vom 4. December 1884 seine diesbezüglichen Angaben dahin, dass er von den von ihm untersuchten Farbstoffen im Allgemeinen angab, 2—4 *mg* in 100 *g* Wasser zu lösen, 2—5 Minuten zu baden und eventuell mit dem Farbstoffgehalt höher zu gehen. Zugleich erwähnt er die günstigen Eigenschaften des Ammoniaks betreffs der Gelbsensibilisierung».

---

[1]) Photographische Correspondenz, 1884, pag. 290 und 319.

[2]) Schumann hatte besonders Cyanin empfohlen.

Im Anschlusse hieran empfehlen Herr Scolik und Dr. Mallmann, die Bromsilbergelatineplatten nach Schumann's Angabe zuerst in verdünntem Ammoniak zu baden und dann erst in schwach ammoniakalische Erythrosinlösung zu tauchen.

Herr Prof. Emil Zettnow fügte am Schlusse seiner «Beiträge zur Kenntnis der Silberverbindungen der Eosine» («Photographische Correspondenz», 1889, pag. 122) eine historische Notiz über das Erythrosin an, worin er sagt: «Die erste Benützung des Erythrosins als Sensibilisator verdanken wir Prof. Eder (1884); nach ihm haben Mallmann und Scolik im Februar 1886 sich mit demselben besonders beschäftigt und durch sie angeregt, alsbald eine grössere Reihe von Forschern».

Ich nahm bis heute keinen Anlass, hierzu etwas zu bemerken, da aus dem eben geschilderten Sachverhalte hervorgeht, dass ich die Priorität der Entdeckung des Erythrosins als ausgezeichneten Sensibilisator für Gelb und Grün im vollen Masse beanspruchen darf und auch Herr Scolik direct von mir auf diesen für die orthochromatische Photographie so wichtigen Farbstoff aufmerksam gemacht wurde.

Die Veranlassung zu dieser historischen Schilderung war vielmehr eine Stelle in dem Werke: «Die orthoskiagraphische Photographie» von k. und k. Oberlieutenant Ludwig David und Charles Scolik (Verlag von W. Knapp in Halle a. S., 1890), wo die Autoren auf pag. 259 schreiben: «Zahlreiche Untersuchungen, welche speciell die praktische Verwendbarkeit der bekannt gewordenen Resultate festhalten sollten, wurden im photochemischen Versuchslaboratorium Dr. F. Mallmann und Charles Scolik vorgenommen . . . Es wurde dortselbst unter anderem zuerst auf die Vorzüge des Erythrosins hingewiesen und dieses durch die damit angestellten Versuche allgemein in die Praxis eingeführt». Dabei verweisen die Autoren auf die oben citierte Abhandlung Prof. Zettnow's in der «Photographischen Correspondenz», 1889.

Hierzu bemerke ich Folgendes: Hätte Herr Prof. Zettnow, auf welchen sich die Herren Oberlieutenant David und Ch. Scolik berufen, an der angeführten Stelle dies geschrieben, so hätte ich sofort hingegen Protest erhoben. Dies ist aber nach dem vorher citierten Wortlaute in Prof. Zettnow's Abhandlung nicht der Fall, sondern derselbe erkennt meine unzweifelhaften Prioritätsansprüche über die Einführung des Erythrosins als Sensibilisator für orthochromatische Bromsilbergelatineplatten unumwunden an; in der That war ich es, welcher zuerst auf die Vorzüge des Erythrosins hinwies und nicht Herr Dr. Mallmann und Herr Scolik. In der That haben diesen Anspruch auch weder Herr Dr. Mallmann, noch Herr Scolik in ihren Abhandlungen erhoben und Herr Scolik selbst veröffentlichte (wie vorher erwähnt wurde) die Thatsache, dass er «Eosin bläulich» (das ist Erythrosin) verwendete, weil ihm dies, nach meinen Instructionen, sowie das Cyanin, nach den Arbeiten Herrn Schumann's als die beachtenswertesten Farbstoffe erschienen.

Ich selbst lege Wert auf historische Genauigkeit. Nicht Jedermann hat für die Geschichte der Erfindungen Interesse und der Praktiker nimmt das Gute, wo er es findet, ohne darnach zu fragen, von wem es stammt. Dagegen will ich keineswegs hier ankämpfen; allein wenn bei historischen Schilderungen ein Übersehen älterer Prioritätsansprüche unterläuft, was ja leicht möglich ist, so halte ich es für geboten, darauf aumerksam zu machen. Dies ist der Grund, warum ich zur Aufrechthaltung meiner Priorität der Entdeckung der vorzüglichen Eigenschaften des Erythrosins als Sensibilisator für Bromsilbergelatine die Feder ergriff und daran erinnerte, dass ich zuerst auf die Vorzüge des Erythrosins hinwies.

Über Reinigung des zur Sensibilisierung dienenden Cyanins.

Von

J. M. Eder.

Das Cyanin ist ein guter Sensibilisator für Orange und Roth. Alles in den Handel kommende Cyanin ist sogenanntes Jod-Cyanin.

Mitunter macht sich bei manchen Handelssorten, nicht bei allen, oder vielleicht auch bei manchen Emulsionssorten, welche mit Cyanin gefärbt wurden, eine Schleierbildung während des Hervorrufens geltend.

Behandelt man solches Cyanin mit Salzsäure, so wird die Tendenz zur Schleierbildung vermindert («Photographische Correspondenz», 1891, pag. 313). Diese Behandlung kann auf folgende Weise leicht geschehen: Man pulvert das Cyanin und übergiesst es in einer Porcellan- oder Platinschale mit etwas Wasser und Salzsäure. Unter häufigem Umrühren dampft man im Wasserbade zur Trocknis ein, befeuchtet den Rückstand neuerdings mit Salzsäure und dampft dieselbe nochmals im Wasserbade ab. Es hinterbleibt ein Rückstand, welcher noch Spuren von Salzsäure enthält und deshalb nicht vollkommen blau ist[1]). Erwärmt man die Schale vorsichtig im Sandbade oder über einem Drahtnetze bis die Ränder der Cyaninschicht dunkel (metallglänzend) werden, so entweicht der letzte Rest von Salzsäure. Übrigens schadet auch eine kleine Spur von Salzsäure wenig, weil das Cyanin in der Regel zum Zwecke des Sensibilisierens mit Ammoniak versetzt und dabei die Salzsäure neutralisiert wird.

Wie Dr. E. König zeigte («Jahrbuch für Photographie», 1903, pag. 9) bleibt der Jodgehalt des Cyanins hierbei unverändert, so dass es sich nicht um eine Zersetzung des Jodcyanins in Chlorcyanin, sondern um eine Reinigung von unreinem Farbstoffe handelt.

---

[1]) Cyanin entfärbt sich mit Säuren und wird mit Alkalien wieder blau.

Spectrographische Versuche mit Bromsilber-Collodion.

Von

Dr. A. Jonas.

Aus: «Orthochromatische Bromsilbercollodion-Emulsion» (Photographische Correspondenz, 1891, pag. 318).

Um die Farbenempfindlichkeit von Emulsionen gegenüber dem Sonnenspectrum zu prüfen, stellten Herr Director Eder und ich einige Versuche mit dem Glasspectrographen an[1]).

Sensitometerproben

mit Warnerke's Sensitometer und der Amylacetat-Lampe von Hefner-Alteneck als Lichtquelle.

	Farbstoffe	Distanz	Belichtungszeit	Grad Warnerke	Relative Empfindlichkeit
Nasses Collodionverfahren . .	—	25 *cm*	1 Minute	9	1
Silberoxydammoniak-Bromsilbercollodion-Emulsion	—	25 *cm*	1 „	5	1/3
„	Eosinsilber	1 *m*	1 „	17	150
„	mit Silberüberschuss	1 *m*	1 „	20—21	350—400
„	Erythrosinsilber	1 *m*	1 „	14—15	70—90
„	mit Silberüberschuss	1 *m*	1 „	21	400
„	Phloxinsilber	1 *m*	1 „	17	150
„	Rose bengale-Silber	1 *m*	1 „	15	90
„	Cyanin-Erythrosinsilber	1 *m*	1 „	12—13	40—50
„	Cyanin	25 *cm*	1 „	16[2])	7
Silberoxydammoniak-Bromsilbercollodion-Emulsion, gebadet in 3% iger Tanninlösung . . .	—	25 *cm*	1 „	8	7/9
Dr. E. Albert's Collodionemulsion	—	25 *cm*	1 „	9	1
„ „	Farbstoff *P* von Dr. E. Albert	1 *m*	1 „	20—21	350—400

[1]) Es wurde der grosse Steinheil'sche Spectrograph mit drei Glasprismen benützt.

[2]) Sehr flau,

Zuerst wurde die ungefärbte Collodionemulsion versucht und die gewöhnliche Empfindlichkeitscurve gefunden (s. Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», Bd. I, pag. 242). Durch Zusatz der Silberverbindungen der Eosinfarbstoffe wird die Entstehung eines gewaltigen Maximums zwischen E und D im Grün und Gelb verursacht, welches viel bedeutender ist als das Maximum im Blau. Die relativ grösste Empfindlichkeit im Gelbgrün geben Eosin und Erythrosin; im Verhalten beider ist wenig Unterschied zu bemerken, ausser dass das Sensibilisierungsmaximum des letzteren etwas weiter gegen das weniger brechbare Ende gelegen ist (analog dem Verhalten bei Bromsilbergelatine-Erythrosinplatten).

Bei Phloxin und noch auffallender bei Rose bengale liegt das Maximum der Sensibilisierung noch etwas weiter gegen Orange, jedoch ist die Gesammtempfindlichkeit der damit gefärbten Emulsion geringer und ebenso die relative Gelbgrünempfindlichkeit. Deshalb wurde schliesslich das gewöhnliche Eosin oder Erythrosin gewählt, da diese am leichtesten in chemisch reinem Zustande zu beschaffen sind. Das Spectrum des Eosincollodions ist allerdings nicht identisch mit demjenigen der Albert'schen Emulsion, indem die letztere ausser dem starken Maximum im Grün und Gelbgrün (zwischen E und D, welches allen Eosinfarben zukommt) noch ein schwaches Sensibilisierungsmaximum bei $D\,{}^1/_4\,C$ zeigt. Sonst ist der allgemeine Charakter der Sensibilisierung und das Verhalten der Emulsion bei der Photographie von Farbentafeln sehr ähnlich.

Der Zusatz von pikrinsaurem Ammon drückt in sehr bemerklicher Weise die Empfindlichkeit der Eosinemulsion gegen Blau und Violett herab. Das Spectrum auf einer mit Eosinsilber und pikrinsaurem Ammon versetzten Bromsilbercollodion-Emulsion zeigt eine schwache Wirkung im Violett und Blau, an welche sich ohne auffällige Unterbrechung das gewaltige Maximum der Sensibilisierung im Grün und Gelb anschliesst. Bei sehr kurzer Belichtung im Spectrographen erscheint nur das letztere Maximum.

Cyanin macht die Emulsion empfindlich für Orange; eine schwache Wirkung erstreckt sich durch Roth ins Infraroth.

Eosinsilber und Cyanin geben zwei Sensibilisierungsmaxima, jedoch entstehen leicht Flecken in der Schichte und die Gesammtempfindlichkeit leidet, so dass diese Mischung sich als Sensibilisator für die Reproduction farbiger Objecte vorläufig nicht bewährt hat. Dagegen leisten Eosin sowie Erythrosin nebst pikrinsaurem Ammon vortreffliche Dienste[1]).

---

[1]) In der citierten Originalabhandlung werden ausführlich behandelt: Silberoxydammoniak-Bromsilbercollodion-Emulsion; Färbung der Emulsion; Wirkung von überschüssigem Silberoxydammoniak in der gefärbten Collodion-Emulsion; Praktisches Verfahren mit orthochromatischer Collodion-Emulsion; Roh-Emulsion; Eosinsilber-Lösung; Erythrosinsilber-Lösung; Behandlung der Glasplatten; Präparation der Platten; Wahl des Dunkelkammerlichtes; Exposition und Hervorrufung der Platten; Concentrierte Hydrochinon-Hervorrufung; Verstärkung vor dem Fixieren; Verstärkung nach dem Fixieren; Abschwächung.

Neue Sensibilisatoren für Bromsilbergelatine.

Von

J. M. Eder und E. Valenta.

(Photographische Correspondenz, 1894, pag. 227.)

1. Rose bengale-Sorten. Von den in den letzten Jahren neu hergestellten Farbstoffen haben wir ungefähr hundert verschiedene Proben durch die Freundlichkeit der Herren Fabrikanten, respective Patent-Inhaber erhalten. Von denselben zogen wir insbesondere die neuen Eosinderivate in den Kreis unserer Untersuchungen, weil blaustichige Rose bengale-Sorten sowohl von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, als auch von H. Grothe in Basel uns vorlagen, deren Wirkung sich weiter gegen Orange erstreckt, als dies bei den früheren Sorten der Fall war. Am besten verhielt sich das Tetrajodtetrachlorfluoresceïn, dessen sensibilisierende Wirkung für Bromsilbergelatineplatten sich in der üblichen Concentration[1]) zu einem Maximum im Grüngelb vor der Fraunhofer'schen Linie D erhebt und eine deutliche sensibilisierende Wirkung bis $D\,{}^1/_4\,C$ erkennen lässt. Es weist dieser Sensibilisator somit die grösste Orangegelbempfindlichkeit unter den bekannten Rose bengale-Sorten auf. Da die Sensibilisierungscurven dieses Farbstoffes bereits von Dr. E. Vogel in dessen Inaugural-Dissertation: «Über die Lage der Absorptionsstreifen und die Lichtempfindlichkeit organischer Farbstoffe» (1890) beschrieben wurden und diese analog jenen von Rose bengale sind (nur dass sie sich weiter gegen Orange erstrecken), so erscheint es uns überflüssig, Curven speciell über den Farbstoff beizugeben. Wir empfehlen die Anwendung dieses Farbstoffes zur Herstellung von orthochromatischen Bromsilbergelatineplatten, falls es sich um die Erzielung einer grösseren Orange-Empfindlichkeit unter Mitbenützung von Gelbscheiben handelt. Die Gesammtempfindlichkeit der damit gefärbten Platten steht merklich hinter jener von Erythrosinplatten zurück.

2. Rhodamin-Farbstoffe. Das gewöhnliche Rhodamin des Handels ist nahe verwandt mit den Eosinen. Es ist ein in Wasser mit bläulichrother Farbe löslicher Farbstoff, dessen fluorescierende Lösung Bromsilbergelatineplatten im Gelbgrün zwischen E und D empfindlich macht. Dieser Sensibilisator wurde zuerst von J. Waterhouse, dann von Bothamley[2]) untersucht.

Da jedoch die Wirkung dieses Farbstoffes jener des Erythrosins stark nachsteht, so verdient er keine weitere Beachtung zur Herstellung orthochromatischer Platten. Anders verhält es sich mit den neuen Rhodaminsorten, welche sich chemisch von Rhodamin wesentlich unterscheiden.

---

[1]) 1 *g* Farbstoff in 500 Theilen Wasser gelöst, davon 1—2 cm^3 auf 100 cm^3 verdünnt, mit 1% Ammoniak versetzt, zum Baden der Platten verwendet.

[2]) Eder: «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1890, pag. 309 und 1891, pag. 423.

Die gewöhnlichen Rhodamine sind nämlich nach dem D. R. P. 71490 (vom 11. März 1892) der Badischen Anilin- und Sodafabriken als Säuren zu betrachten, denen die Formel

$$O < \begin{matrix} C_6 H_3 NR_2 \\ C_6 H_3 NR_2 Cl \end{matrix} \geqslant C - C_6 (2) H_4 - COOH$$

zukommt, in welcher Formel R Methyl und Aethyl bedeutet. Durch Behandeln derselben mit Mineralsäuren entstehen neue blaustichigere Farbstoffe, «aethylierte Rhodamine», welche als Ester zu betrachten sind, deren Constitution der Formel

$$O < \begin{matrix} C_6 H_3 NR_2 \\ C_6 H_3 NR_2 Cl \end{matrix} \geqslant C - C_6 (2) H_4 - COOR$$

entspricht (Chemisches Centralblatt, 1894, pag. 128).

Die Farbstoffe der letztgenannten Reihe kommen nach den Mittheilungen der Badischen Anilin- und Sodafabriken in Ludwigshafen a. Rh. als Rhodamin 3 *B* allerdings in abgeschwächter Form in den Handel. Das reine Präparat ist Tetraaethylrhodaminaethylester (salzsaures Salz). Wir erhielten durch die Freundlichkeit der Direction der genannten Fabriken eine Probe desselben.

Auch die «Baseler Gesellschaft für chemische Industrie» hatte die Güte, uns neben anderen Farbstoffen eine Probe dieses Farbstoffes zu senden. Das Rhodamin 3 *B* löst sich in Wasser mit violettrother Farbe und prachtvoller orangerother Fluorescenz. Fügt man zu 100 cm^3 Wasser 1—2 cm^3 Rhodaminlösung 1 : 500 und 1% Ammoniak, so werden die damit gebadeten Bromsilbergelatineplatten sehr empfindlich für Grüngelb, Gelb und Orange; das Maximum der sensibilisierenden Wirkung liegt bei $E\,^3/_4\,D$ und erstreckt sich bis $D\,^1/_3\,C$; die Orange-Empfindlichkeit dieser Platten ist im Grossen und Ganzen ähnlich wie bei den vorhin erwähnten Rose bengale-Platten, doch ist dieselbe ein wenig grösser.

Wir glauben, dass das Rhodamin 3 *B* zu den guten, praktisch brauchbaren Sensibilisatoren gehört. Die günstigsten Farbstoffe der Rhodaminreihe jedoch, welche wir bis jetzt untersuchten, sind zwei violettrothe (stark blaustichige) Rhodaminsorten und zwar:

a) das Tetrachlortetraaethyl-Rhodamin-Chlorhydrat, welches uns Herr J. Schmid, Director der «Gesellschaft für chemische Industrie in Basel» (Anilinfarbenfabrik) gütigst zusandte. Dieser Farbstoff bewirkt eine kräftige Sensibilisierung für Grün, Gelb und Orange; das Sensibilisierungsmaximum beginnt vor *D* in Gelbgrün und erstreckt sich bis ins Orangeroth ($D\,^1/_3\,C$ bis $D\,^1/_2\,C$). Noch weiter gegen Orange erstreckt sich das Sensibilisierungsmaximum beim Tetrachlortetraaethyl-Rhodamin-Methylaether. Dieser Farbstoff bewirkt ein kleines Sensibilisierungsmaximum im Grün zwischen *E* und *D*; das zweite stärkere Maximum beginnt im Gelbgrün vor *D* ($D\,^1/_2\,C$ bis $D\,^2/_3\,C$). Es ist zu bemerken, dass das salzsaure Diphenylrhodamin und das diphenylsulfosaure Natron im Gegensatze zu den oben genannten Rhodaminderivaten schlechte Sensibilisatoren sind;

b) ein von der Badischen Anilin- und Sodafabrik hergestelltes, sehr blaustichiges Präparat, welches von der genannten Fabrik als Nitrilo-Rhodamin bezeichnet wird. Dieser Farbstoff, welcher gleichfalls sehr schön fluoresciert, zeigt sowohl Absorptionsband als auch Sensibilisierungsmaximum weiter gegen Roth gerückt. Die Orange-Empfindlichkeit reicht bis $D\,^1/_2\,C$ ins Orangeroth; hinter einer Kupferrubinscheibe im Sonnenspectrum exponiert, lassen sich sowohl mit den oben genannten chlorierten Rhodaminen, als mit Nitrilo-Rhodamin mit Leichtigkeit die Fraunhofer'schen Linien *B* und *C* photographieren und zeigen sich sogar Spuren von *A*. Die relative Blau-Empfindlichkeit ist jedoch grösser als bei Erythrosin oder Rose bengale.

Die Empfindlichkeit gegen Orangeroth ist bei den Rhodaminfarben nicht so gross als bei Cyanin, dessen Sensibilisierungsmaximum sich weiter gegen das rothe Ende des Spectrums erstreckt; andererseits aber hat der genannte Rhodaminfarbstoff den grossen Vortheil vor Cyanin, die Gesammtempfindlich-

keit der Bromsilbergelatineplatten nicht wesentlich herabzudrücken, was bei Cyanin in hohem Grade der Fall ist. Es kommt somit den genannten Rhodaminfarbstoffen, insbesondere dem Tetrachlortetra-aethylrhodamin-Methylaether und dem Nitrilo-Rhodamin eine nicht zu unterschätzende Bedeutung für die orthochromatische Photographie zu, denn es lassen sich rothe Pigmentfarben mit derartigen Platten unter Anwendung einer entsprechenden Gelbscheibe recht gut photographieren, ohne die Belichtungszeit ungebührlich verlängern zu müssen. Auch für die Zwecke der Spectrumphotographie haben wir diesen Farbstoff mit Erfolg verwendet, namentlich für Aufnahmen in der Gegend der Fraunhofer'schen Linie *D*. Die Spectrallinien kommen schärfer zum Ausdrucke, als dies bei Cyaninplatten der Fall ist.

3. Acridinfarbstoffe. Zu diesen Farbstoffen gehören einige, denen ein ausgesprochenes Sensibilisierungsvermögen zukommt, zum Beispiel das Chrysanilin; besser als dieses verhält sich das Acridingelb und Acridinorange, welche eine Sensibilisierung von Bromsilberplatten über das ganze Grün bis in die Nähe von *D*, ja sogar bei stärkeren Belichtungen etwas darüber, bewirken.

Am günstigsten verhält sich das Acridingelb, welches uns von der Firma A. Leonhard in Mühlheim (Hessen) gütigst zur Verfügung gestellt wurde. Der Farbstoff ist das Chlorhydrat des Diamido-Dimethylacridins; er ist in Wasser schwer, in heissem Alkohol leichter mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz löslich.

Man muss zur Sensibilisierung gesättigte wässerige Lösungen verwenden, oder besser gesättigte alkoholische Lösungen mit gleichen Theilen Wasser verdünnen. Diese Lösungen werden ohne Ammoniakzusatz zum Baden der Platten benützt. Acridingelb-Bromsilbergelatineplatten zeigen die günstigste Grünempfindlichkeit, welche uns bisher untergekommen ist, indem beim Photographieren des Spectrums (im Sonnenspectrographen) ein geschlossenes Band von $D\,{}^1/_2\,E$ bis gegen das Violett auftritt. Aus diesem Grunde wird das Acridingelb nicht nur für die Spectrumphotographie, sondern auch zu Zwecken des polychromen photographischen Druckes brauchbar sein. (Leider wird die Gelatineschicht von diesem Farbstoffe ziemlich stark gelblich gefärbt.)

Sämmtliche hier beschriebenen Sensibilisatoren weisen bezüglich der Absorptionsspectren und der von ihnen bewirkten Sensibilisierungsmaxima auf Bromsilber den bekannten Zusammenhang auf, das heisst, die Sensibilisierungen gehorchen dem Absorptionsgesetze.

Wirkungsweise
von Sensibilisatoren bei orthochromatischen Processen.

Von

J. M. Eder.

(Photographische Correspondenz, 1894, pag. 457.)

Es sind nunmehr 10 Jahre verflossen, seitdem ich meine spectrographischen Untersuchungen über die Wirkungsweise der von Prof. H. W. Vogel entdeckten «optischen Sensibilisatoren» begann und ein sehr umfassendes experimentelles Beobachtungsmateriale schuf, auf Grund dessen ich meine Anschauungen über die Theorie der Sensibilisatoren entwickelte (s. pag. 10 u. ff. dieser Abhandlungen).

I. Färbung des Bromsilbers durch Molecular-Attraction.

Die erste Forderung, welche ich damals an jene Farbstoffe stellte, die auf Silberhaloïdsalze sensibilisierend wirken sollen, war:

«Die Farbstoffe müssen das Bromsilberkorn färben». Ferner: «Die Farbstoffe, welche kräftig sensibilisieren, sind auch alle sogenannte substantive Farbstoffe», das heisst sie färben die Substanzen unmittelbar und zwar wahrscheinlich durch Molecular-Attraction.

Daraufhin entwickelte ich meine Theorie der Sensibilisatoren auf Grund der Molecularvibration der gefärbten Molecüle und machte diese zum Gegenstande der Festrede gelegentlich der Daguerre-Feier der Wiener Photographischen Gesellschaft am 15. October 1889 (s. pag. 75 u .ff. dieser Abhandlungen).

Die oben erwähnte Anforderung an einen sensibilisierenden Farbstoff war bis dahin wissenschaftlich noch niemals präcisiert worden, sondern man legte den Hauptwert darauf, dass der Farbstoff Brom chemisch binden soll oder — falls derselbe diese Eigenschaft nicht besitzt — irgend ein anderer «chemischer Sensibilisator» (Bromabsorbierer) zugegen sei. Die vortheilhafte Wirkung der chemischen Sensibilisatoren beim orthochromatischen Verfahren ist anerkannt, aber sie genügt nicht, um einen Farbstoff zum Sensibilisator zu machen, sondern gemäss meinen Anschauungen muss ein Farbstoff in erster Linie das Bromsilberkorn, das Bromsilbermolecül selbst färben, um zur photographischen Wirkung zu gelangen.

Dass diese Theorie mit der Praxis zusammenhängt, ergibt sich aus den späteren Untersuchungen anderer Forscher; insbesondere lieferten Baron Hübl's neuere Experimental-Untersuchungen (s. Eder's Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik, 1894) Resultate, welche eine glänzende Bestätigung der von mir im Jahre 1884 ausgesprochenen Ansichten ergaben.

Herr Baron Hübl fand gelegentlich seiner Studien «Über das Verhalten des Bromsilbers zu Farbstoffen», dass Bromsilber, welches einerseits mit überschüssigem löslichen Bromid, andererseits mit überschüssigem Silbernitrat gefällt und dann gewaschen wurde, sich verschiedenartig gegen Eosin verhält; das erstere wird nicht von Eosin gefärbt und auch nicht sensibilisiert, während beim letzteren das Gegentheil der Fall ist. Ähnliches beobachtete er bei Chinolinroth und Cyanin.

Weiters beobachtete Baron Hübl zum Beispiel beim Cyanin, dass es bei demselben lediglich darauf ankommt, dass das Bromsilber durch geeignete Darstellung (Anwesenheit einer Spur von Silbernitrat) empfänglich für das Anfärben durch Cyanin gemacht werden müsse; dann wirke das Cyanin als Farbensensibilisator, sonst aber sei es wirkungslos, selbst dann, wenn man chemische Sensibilisatoren (Narcotin etc.) zusetze. Herr Baron Hübl stellt nachfolgende Schlussfolgerungen auf: «Damit ein Farbstoff als Sensibilisator wirkt, muss er das Bromsilberkorn färben, oder doch in inniger, fester Berührung mit dem Bromsilber stehen; das Vorhandensein desselben in dem noch feuchten Bindemittel genügt nicht. Die Verbindung der Farbstoffe mit dem Bromsilber dürfte in den meisten Fällen auf Molecular-Attraction zurückzuführen sein».

Zum Vergleiche setze ich den Wortlaut der von mir im Jahre 1884 ausgesprochenen Anschauungen daneben: «Nach den mir bis jetzt vorliegenden (eigenen) Beobachtungen müssen die auf Silberhaloïdsalze sensibilisierend wirkenden Farbstoffe folgenden Anforderungen entsprechen: 1. Sie müssen das Bromsilber färben . . . das Bromsilber verbindet sich mit dem Farbstoff durch Molecular-Attraction . . . 2. Sie müssen ein intensives Band im Absorptionsspectrum zeigen».

Daraus ergibt sich eine vollkommene Bestätigung meiner Theorie.

II. Günstiger Einfluss von Chlorsilber bei orthochromatischen Processen.

Meine Untersuchungen über den Einfluss der Anwesenheit von Chlorsilber auf die sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen datieren vom Jahre 1884. In der Plenarversammlung der Wiener Photographischen Gesellschaft vom 6. Mai 1884 (Photographische Correspondenz, 1884, pag. 143) theilte ich mit: «Die Versuche mit Chlorsilber-, Chlorjod- und Chlorbromsilbergelatine-Emulsion ergaben, dass dieselben relativ stärker empfindlich für Gelb und Gelbgrün gemacht werden können als Bromsilber, sobald ein geeigneter Farbstoff (zum Beispiel Eosin) zugesetzt wird. Die Empfindlichkeit für Gelb kann dadurch enorm gesteigert werden . . . Unter diesen Umständen ist das Chlor-, Chlorjod- und Chlorbromsilber in Form von Gelatine-Emulsion betreffs der relativen Gelbempfindlichkeit überlegen gegenüber der Bromsilbergelatine». Indem Herr Baron Hübl bei Collodionemulsionen das Verhalten von Chlorbromsilber gegen Farbensensibilisatoren studierte, fand er zum Beispiel Cyanin in solchen Gemischen viel kräftiger und sicherer wirksam als bei Bromsilber allein; darauf gründete er eine sehr wirksame Methode zur Herstellung orangeempfindlicher Collodionplatten (Hübl: «Die Collodionemulsion», 1894) und er erwähnt auch bei diesem Anlasse meine früheren analogen Untersuchungen mit Gelatine-Emulsionen.

Diese wesentliche, für die Praxis sehr wichtige Erweiterung unserer Kenntnisse der Collodionemulsionen durch Herrn Baron Hübl verallgemeinert meine zuerst nur bei Gelatine-Emulsionen gemachten Beobachtungen über die Steigerung der sensibilisierenden Wirkungen von Farbstoffen durch Beimischen von Chlorsilber zur Bromsilberemulsion.

III. Über die Wirkung von Gelatine als chemischer Sensibilisator für Bromsilber und ihre Rückwirkung auf die sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen.

Es ist das grosse Verdienst Prof. H. W. Vogel's, gezeigt zu haben, dass Bromsilber in Form von Gelatine-Emulsion ein anderes spectrales Verhalten zeigt als die Bromsilbercollodion-

emulsion. Ersteres hat das Maximum der Empfindlichkeit in Hellblau, letzteres in Indigoblau. Nachdem dieser Unterschied festgestellt war, glaubte man die verschiedene Gesammtempfindlichkeit beiderlei Emulsionen gegen weisses Licht ausschliesslich durch die zweierlei «Modificationen des Bromsilbers» erklären zu können. Die Frage, ob Gelatine als chemischer Sensibilisator hiebei wirken könne, wurde damals nicht aufgeworfen. Als ich in den Jahren 1879 und 1880 meine Untersuchungen über Theorie und Praxis der Bromsilbergelatine-Emulsion ausführte und theils in der Photographischen Correspondenz, theils als selbständiges Werk (dem ersten in deutscher Sprache erschienenen selbständigen Buche über Bromsilbergelatine) veröffentlichte, wies ich darauf hin, dass Gelatine im strengsten Sinne des Wortes ein chemischer Sensibilisator sei. Diese Anschauung wurde später allgemein acceptiert. Eine ganz neue Bestätigung derselben ergibt sich aus den im Jahre 1893 von Herrn V. Schumann in Leipzig veröffentlichten bahnbrechenden Untersuchungen über ultraviolettempfindliches Bromsilber. Obwohl Herr Schumann einen völlig neuen Weg bei der Herstellung von Bromsilberplatten einschlug, gelangte er dennoch zu dem Schlusse, dass Gelatine bei Bromsilber als chemischer Sensibilisator wirke (Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, 1893).

Halten wir also an dieser Annahme fest und stellen wir weiters die Frage: «Spielt die Gelatine als solche beim Bromsilberemulsionsverfahren auch eine Rolle bezüglich der Farbensensibilisierung durch Farbstoffe?»

Diese Frage ist berechtigt, weil es eine längst bekannte Thatsache ist, dass Bromsilbercollodion einerseits und Bromsilbergelatine andererseits sich nicht gleichartig gegen sensibilisierende Farbstoffe verhalten.

Führen wir ein Beispiel mit einem sorgfältig untersuchten Sensibilisator, dem Cyanin, näher aus, dessen Eigenschaften für Collodionemulsion von Baron Hübl 1894 sehr eingehend studiert wurden[1]), während ich selbst die Wirkungsweise dieses Farbstoffes für Gelatine-Emulsion seinerzeit genau untersucht habe. Wenn man Cyanin (das ist Jodcyanin) oder besser Chlorcyanin[2]) zum Sensibilisieren von Bromsilber verwendet, so ergibt sich:

1. Bromsilbercollodion, mit überschüssigem, löslichen Bromid dargestellt und gewaschen, wird von Cyanin nicht angefärbt, aber auch nicht sensibilisiert, auch dann nicht, wenn ein chemischer Sensibilisator, zum Beispiel Narcotin, zugegen ist (Hübl).

2. Bromsilbergelatine, in analoger Weise mittelst überschüssigem löslichen Bromid hergestellt, wird jedoch von Cyanin stark sensibilisiert und auch das Bromsilberkorn angefärbt.

Daraus folgt, dass in diesem Falle die bessere Wirkung der Farbensensibilisierung durch Cyanin nicht der Gelatine zufolge ihrer Eigenschaft als chemischer Sensibilisator zuzuschreiben ist, sondern höchstwahrscheinlich wirkt hier die Gelatine nur als Beize für den genannten Farbstoff. Da ich bereits im Jahre 1884 festgestellt habe, dass das Bromsilbermolecül der photographischen Emulsionen äusserst hartnäckig Gelatine festhält und sich letzteres innig an ersteres lagert, sobald man die Bedingungen der üblichen Emulsionsbereitung einhält, so gewinnt diese Annahme an Wahrscheinlichkeit. Es würde sich nach meiner Ansicht hiebei um intermoleculare Vorgänge handeln, welche auf mehrfache Molecular-Attraction des Bromsilbers zurückzuführen sind, wobei die Gelatine eine Vermittlungsrolle im Sinne der Beize der Färber spielt.

Der beschriebene Fall ist einer der wenigen Fälle, in welchen die Bromsilbergelatineplatte sich besser sensibilisieren lässt als die Bromsilbercollodionplatte; jedoch ist dies nur ein Ausnahmsfall,

---

[1]) Eder: «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1884, pag. 189; ferner Hübl: «Collodionemulsion», 1894 (Halle a. d. S.).

[2]) Zuerst von mir untersucht und empfohlen (sammt Angabe der Darstellungsweise) im Jahre 1891 (Photographische Correspondenz, 1891, pag. 311) für Gelatine-Emulsion. Die guten Eigenschaften des Chlorcyanins gegenüber dem gewöhnlichen Cyanin constatierte Baron Hübl neuerdings wieder bei Collodionemulsion (Hübl: «Collodionemulsion», 1894).

denn in der Regel tritt die sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen bei Bromsilber-Collodion reiner und kräftiger hervor als bei Gelatine-Emulsion.

Der Grund dieser letzteren in der Regel eintretenden Erscheinung dürfte wohl darin liegen, dass auf reine Gelatineschicht die Farbstoffe viel kräftiger anfallen als auf Collodionhäutchen, welche sich selten wahrhaftig färben, sondern aus welchen der Farbstoff meistens sehr leicht auszuwaschen ist. Es färbt sich in der Bromsilbergelatineplatte nicht nur das Bromsilberkorn, sondern vermuthlich in weitaus höherem Grade die umhüllende reichliche Gelatineschicht mit dem Farbstoffe. Diese neben und vor dem Bromsilberkorn gelagerten, mehr oder wenig stark gefärbten Gelatinemassen nehmen keinen unmittelbaren Antheil an der Sensibilisierung des Bromsilbers, sondern stören geradezu; denn diese gefärbten fremden Schichten wirken als absorbierende Schirme (worauf bereits Prof. H. W. Vogel aufmerksam macht) und drücken die Lichtempfindlichkeit herab. Diese secundären Farbstoffwirkungen stören die sensibilisierenden Wirkungen der Farbstoffe beim Bromsilber und wären bei weiteren Versuchen thunlichst herabzusetzen.

Bemerkungen über orthochromatische Aufnahmen und die Methode der spectrographischen Prüfung.

Von

J. M. Eder.

(Photographische Correspondenz, 1895, pag. 545.)

In Nr. 421 der Photographischen Correspondenz, 1895, pag. 494 ist ein Artikel von Fred. E. Ives «Über orthochromatische Aufnahmen mit gewöhnlichen Platten» mitgetheilt, welcher bemerkenswerte Winke über Farbenfilter und Verwendung von Chrysoïdin- und Naphtolgelb etc. zu diesem Zwecke gegeben, welche mit meinen Erfahrungen übereinstimmen. Ives spricht jedoch in diesem Artikel mehrere allgemein gehaltene Grundsätze aus, welche auf das Gebiet der Spectrumphotographie übergreifen und bezüglich dieser kann ich ihm nicht beipflichten, sondern halte eine Klarlegung derselben für nothwendig.

Ives construierte sich einen Spectrographen mit «einem Satz leichter Crownglasprismen» und stellte Versuche mit verschiedenen Plattensorten an und gelangte zu mehreren Schlussfolgerungen, welche ich hier besprechen will.

Ives sagt (pag. 498): «Die relative Wirkung im Dunkelviolett oder Ultraviolett ist bei gewöhnlicher Photographie viel stärker als man allgemein annimmt». Diese Ansicht «als man allgemein annimmt» drückt eine subjective Meinung aus, bei deren Ausspruch Ives offenbar das amerikanische Publikum vor Augen hatte. Dies gilt aber nicht für uns, denn wir haben zu wiederholten Malen die Wirkung der farbigen Lichtstrahlen beschrieben und in Photogrammen abgebildet und auf die enorme relative Wirkung der stärker brechbaren Strahlen hingewiesen, welche nur bei Verwendung von gewissen Glassorten stark herabgesetzt wird. Die relativ photographische Wirkung des Violett und Ultraviolett ist durch die vergleichenden Versuche mit Glas- und Quarzspectrographen, welche auch in die photographische Fachliteratur übergegangen sind (s. Eder und Valenta's Abhandlungen, Photographische Correspondenz, 1894, pag. 386), wenigstens in der deutschen Literatur allgemein bekannt geworden.

Ferner konnte Herr Ives die Resultate seiner spectrographischen Untersuchungen mit seinen photographischen Aufnahmen nicht in Einklang bringen und folgert daraus, «dass spectrographische Prüfungen, wie sie gewöhnlich gemacht werden, nicht competent sind, um den photographischen Wert zu bestimmen». Gegen diese Ansicht habe ich nichts einzuwenden, vorausgesetzt, dass damit gemeint sein soll: für gewöhnlich werden spectrographische Prüfungen nur sehr oberflächlich gemacht; in letzterem Falle sind sie natürlich nicht competent. Werden aber die spectrographischen Arbeiten correct gemacht, so ist der Rückschluss auf Farbenempfindlichkeit etc. vollkommen competent.

Man muss nämlich bei spectrographischen Arbeiten vor Allem die Natur des Spectrographen (Glas, Quarz, Gitter) berücksichtigen, dann wird man für die Versuchsergebnisse je nach der Natur des Spectrographen eine richtige Nutzanwendung finden.

Man muss sich hüten, die Ives'sche Ansicht, «dass Crownglasprismen den wahren photographischen Wert der mehr brechbaren Strahlen nicht im entferntesten angeben», als allgemein giltig anzunehmen. Crownglasprismen geben den wahren photographischen Wert der stärker brechbaren Strahlen vielmehr ganz genau an, natürlich mit Bezug auf die Absorption dieser Glassorte gegen Licht. Will man diesen Einfluss vermeiden, so muss der Spectroskopiker eben mit Quarz oder mit Concavgittern arbeiten[1]), mit welchen das Arbeiten freilich schwerer fällt. Der Photochemiker muss eben die Absorptionsverhältnisse der optischen Apparate berücksichtigen, um richtige Schlussfolgerungen ziehen zu können; bei Nichtbeobachtung der Nebenumstände gibt freilich der beste Spectrograph falsche Resultate.

Bei correctem Arbeitsgang und correcter Auslegung der Versuchsergebnisse wird man es auch heute nicht mehr «merkwürdig» finden, dass Spectroskope à vision directe «keinerlei Wirkung im Ultraviolett» zeigen, denn es ist ja längst bekannt, dass die dicken Glasmassen derartiger Prismen die Curve der Farbenempfindlichkeit total verschieben und auch naturgemäss verschieben müssen, da eben die Absorption der kurzwelligen Strahlen hierin eine sehr grosse ist; dass sich die Jenenser Gläser sehr verschieden verhalten und man auch hier sich hüten muss, auf Grund einer Einzelbeobachtung allgemein gehaltene Sätze aufzustellen, haben wir bereits früher nachgewiesen.

Dazu kommt noch, dass die photographischen Objective selbst unter sich verschiedene Farbendurchlässigkeit für das violette Ende des Spectrums aufweisen; zum Beispiel wird beim dreifach verkitteten Doppelanastigmat viel mehr Violett und Ultraviolett absorbiert als bei dünnen, einfachen oder zweifach verkitteten Linsen von durchlässigerem Material.

Man muss bei spectrographischen Arbeiten und Rückschlüssen auf die orthochromatische Photographie nicht nur die Natur des optischen Apparates, sondern auch die Helligkeitsvertheilung der Farben im Spectrum des directen Sonnenlichtes einerseits und andererseits den zu photographierenden farbigen Naturgegenstand, welcher reflectiertes Licht in den Apparat sendet, berücksichtigen. Im Spectrum des directen Sonnenlichtes erscheint die Helligkeit der rothen und gelben Strahlen gegenüber den blauen ganz anders vertheilt, als wenn man das reflectierte Licht eines Strassenbildes untersucht; es ist deshalb keineswegs überraschend, wenn Herr Ives beispielsweise bei der Spectrumphotographie hinter Chrysoïdinfiltern «40 % der Gesammthelligkeit beim rothen Ende» zu erhalten schien, dagegen bei der Aufnahme eines «Strassenbildes» achtmal länger mit Naphtolgelb exponieren musste. Diese Phänomene sind an der Hand der Spectroskopie im obigen Sinne leicht zu erklären und alle diese scheinbaren Widersprüche werden durch die correcte Anwendung und Deutung der Spectrumphotographie gelöst.

In seinem Artikel bespricht Herr Ives auch die Frage, ob gewöhnliche Platten hinter farbigen Lichtfiltern dasselbe leisten können wie orthochromatische. Diese Frage ist eigentlich schon längst zu Gunsten der orthochromatischen Platte durch unzählige Experimente entschieden. Allerdings können Fälle vorkommen, in welchen die gewöhnliche Platte einen wahreren Farbentonwert liefern kann als die orthochromatische Platte, zum Beispiel bei der Reproduction von sehr bunten Objecten, bei welchen Roth, Grün und Blau von annähernd denselben optischen Helligkeitswerten vorkommen, jedoch ihrer verschiedenen Farbe zufolge stark contrastieren. Reproduciert man solche Gegenstände mit orthochromatisch ganz correcten Helligkeitswerten, so müssen consequenterweise die Farbentöne in der

---

[1]) Solche Spectrographen stehen an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt (ausser den Glasspectrographen) gleichfalls in Verwendung.

Reproduction zusammenfliessen. Man muss dann entweder durch Vorschaltung dunklerer Gelbscheiben das Roth auf Kosten des Blau hervorheben oder man schlägt den entgegengesetzten Weg ein, das heisst, man benützt hellere Scheiben und wenig oder gar nicht orthochromatische Platten. Dann trennt sich die Zeichnung der bunten Objecte wieder in deutliche Contraste. Diese scheinbaren Anomalien stehen aber de facto nicht im Widerspruche mit der Theorie.

Ferner darf man die längst bekannte Thatsache nicht vergessen, dass die gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten wohl das Maximum der Empfindlichkeit im Blau und Violett haben, jedoch auch noch merklich für Grün und Gelb, ja sogar für Roth ein wenig empfindlich sind; dies beweist eben auch die Spectrumphotographie. Wenn nun Ives diese sehr schwache Roth-, Gelb- und Grünempfindlichkeit benützt, um hinter farbigen Lichtfiltern bei sehr hellem Lichte und sehr langen Expositionen farbige Objecte zu photographieren, so kann er ganz wohl unter günstigen Verhältnissen ein Negativ erzielt haben; freilich werden die rothen und gelben Pigmente (insoferne sie nicht durch ihren Antheil an Blaugrün wirken) schwache Wirkung zeigen, aber vielleicht ist eine Verflachung, ein Herabsetzen der Contraste der grellen Bildwirkung erwünscht, denn es können, wie erwähnt, solche Fälle hie und da dem Charakter der Reproduction zu statten kommen. Benützt man aber Platten, bei welchen die oben erwähnten Reste der Empfindlichkeit für Roth, Gelb und Grün fehlen, wie dies zum Beispiel bei nassen Jodsilbercollodionplatten der Fall ist, so wird der Mangel eines Farbensensibilisators sich so sehr fühlbar machen, dass man trotz der Gelbscheibe als Farbenfilter unmöglich ein farbenrichtiges Bild erzielen wird, falls der Versuch correct durchgeführt wird; wählt man aber Farbenfilter, welche nicht undurchlässig für Blau und Blaugrün sind, so schleichen sich naturgemäss solche Strahlen in die photographische Camera ein und trüben das Versuchsresultat.

Kräftige Roth-, Gelb- und Grünwirkung bei photographischen Aufnahmen lassen sich — sei es mit oder ohne Anwendung von Farbenfiltern — stets nur dann erzielen, wenn die Platte für diese Strahlen durch geeignete Farbstoffe sensibilisiert war oder, wie man gewöhnlich sagt, wenn orthochromatische Platten verwendet werden.

Der enorme Nutzen des orthochromatischen Verfahrens ist den Reproductionsanstalten, deren Specialität Gemäldereproduction und Kunstverlag ist, so wohl bekannt, dass es Eulen nach Athen tragen hiesse, dies hervorzuheben. Andererseits ist es ebenso unzweifelhaft, dass die moderne orthochromatische Photographie, sowohl bezüglich der Theorie als der Praxis, mit Hilfe der Spectrumphotographie geschaffen und wissenschaftlich begründet wurde. Das Herstellen einer Spectrumphotographie ist nicht schwierig; die correcte Deutung der Resultate und die Herstellung des Zusammenhanges der Versuchsergebnisse mit Bezug auf die variable Lichtabsorption der photographischen Apparate, der spectralen Zusammensetzung des einfallenden und reflectierenden Tageslichtes (der Beleuchtung), der Farbenfilter und der Empfindlichkeit der orthochromatischen Platten ist weitaus schwieriger. Solche Fragen erfordern eingehende physikalische Vergleiche der erwähnten Art und wenn der Spectrograph in einen scheinbaren Widerspruch geräth mit der photographischen Reproduction einer Chromolithographie, so ist nicht der Apparat an und für sich als unverlässlich zu bezeichnen, sondern es wurden die Versuchsergebnisse schlecht gedeutet.

Es bleibt nach wie vor der Spectrograph der unentbehrlichste Analytiker aller Farbenphänomene, ohne dessen zielbewusste Anwendung ein tieferes Eindringen in die Farbenwelt und in die photochemischen Erscheinungen undenkbar ist.

Die verschiedenen Methoden der Sensibilisierung von Gelatine-Emulsionsplatten durch Baden in Cyaninlösungen.

Von

Hugo Hinterberger.

(Photographische Correspondenz, 1896, pag. 131.)

Der bekannteste und in der Praxis wohl meist angewandte Sensibilisator für Roth ist das Cyanin, ein intensiv blauer Farbstoff, welcher aus Chinolin ($C_9 H_7 N$) dargestellt wird [1]).

Die ersten Angaben zur Herstellung orthochromatischer Badeplatten mittelst Cyanin machte Dr. V. Schumann, welchem wir auch umfassende Arbeiten über Färbung der Emulsion verdanken. Derselbe empfiehlt ein Vorbad von 100 *cm*³ Wasser und 0·25—2 *cm*³ Ammoniak (0·936) anzuwenden, worauf die Platte in einer Sensibilisierungslösung von 100 *cm*³ Wasser, 1—2 *cm*³ Ammoniak, 5—10 *cm*³ Alkohol, 2—5 *cm*³ alkoholischer Cyaninlösung (1 : 500 [2]) 2—4 Minuten lang gebadet werden soll [3]). Da ich bei Anwendung dieses Receptes immer mehr oder weniger unreine und verschleierte Negative erhielt, versuchte ich die Methode Weissenberger [4]) und gelangte hiedurch zu weit besseren Resultaten, namentlich bezüglich der Klarheit der Platten. Derselbe benützt, ohne ein Vorbad anzuwenden, eine schwach mit Essigsäure angesäuerte und hiedurch entfärbte, circa 0·2⁰/₀ige Cyaninlösung [5]). Die Färbung kehrt während des Trocknens der Platte nach dem Verdampfen der Essigsäure zurück und bewirkt eine kräftige Sensibilisierung des Bromsilberkornes für einen ziemlich schmalen Spectralbezirk zwischen *C* und *D* im Orange, während die Empfindlichkeit für Blau und Violett zwischen *F* und *H* gedrückt wird.

Um sowohl die Grenzen der Wirksamkeit des Cyanins in angesäuerten Lösungen als auch die am günstigsten wirkende Menge desselben festzustellen, stellte ich Mischungen her, welche Cyanin in höchst verschiedenen Mengen enthalten [6]) und die aus der Tabelle auf pag. 96 zu ersehen sind.

---

[1]) H. W. Vogel: «Die Photographie farbiger Gegenstände», pag. 116.

[2]) Ich erhielt selbst in heissem Alkohol keine vollständige Lösung von Cyanin im Verhältnis 1 : 500; der Einfachheit halber verwendete ich dennoch in diesem Verhältnis angesetzte alkoholische, filtrierte Lösungen zu meinen Versuchen.

[3]) Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», Bd. III, pag. 155.

[4]) Photographische Correspondenz, 1886, pag. 591.

[5]) 100 *cm*³ Farbbad enthalten ungefähr 2 *cm*³ meiner Cyaninvorrathslösung (1 : 500).

[6]) Die Bäder wurden hergestellt, indem zuerst das destillierte Wasser angesäuert und dann die betreffende Menge alkoholischer Cyaninlösung unter Umrühren zugesetzt wurde.

Lösung II entspricht beiläufig Weissenberger's Recept, während Lösung I $^1/_{10}$ mal, Lösung III 10 mal und Lösung IV 100 mal so viel Cyanin enthält. Die Wirkung der vier Bäder auf gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten (Schleussner-Platten) ist aus Tafel III ersichtlich, welche das Spectrum der hell leuchtenden Flamme des Leuchtgases (es wurde ein Siemens-Brenner benützt) darstellt. Die Buchstaben bezeichnen die dem Sonnenspectrum entsprechenden Regionen, respective die Lage der Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum in Bezug auf die Wirkungsstreifen des Cyanins. Die Aufnahmen

Nr.	Destilliertes Wasser	Alkoholische Cyaninlösung 1 : 500	Concentrierte Essigsäure
I	100 cm^3	0·01 cm^3 [1]	1 Tropfen
II	100 cm^3	0·1 cm^3 [1]	1 „
III	100 cm^3	1·0 cm^3	1 „
IV	100 cm^3	10·0 cm^3	1 „

wurden mittelst Steinheil's kleinem Spectrographen hergestellt, worauf die Platten bei fast vollständiger Dunkelheit je zwei zusammen im Pyrosoda-Entwickler mit 10 Tropfen Bromkali (1 : 10) 5 Minuten lang entwickelt wurden. Die Copierung dieser vier Platten und einer nach Debenham's Methode präparierten und unter gleichen Bedingungen exponierten Platte (Nr. I) wurde in einem Copierrahmen durchgeführt. Auf jeder Platte befinden sich vier verschiedene Expositionen zum Zwecke der Messung der Empfindlichkeit (15″, 30″, 60″, 120″); zur Reproduction wurden die mit 2 Minuten langer Exposition hergestellten Spectra benützt.

Zusatz von Chinolinroth in angesäuerten Cyaninbädern.

Eine ganz ähnliche Farbenwirkung wie nach Debenham's Recept erzielt man durch Anwendung einer Mischung von Cyanin und Chinolinroth, wie dieselbe von Vogel zur Darstellung seiner «Azalinplatten» zuerst im Jahre 1884 angewendet wurde [2].

Man kann Mischungen von Cyanin und Chinolinroth ebenfalls in angesäuerten Lösungen verwenden und ich habe, um den Einfluss des letzteren — in verschiedenen Mengen dem Farbbad zugesetzt — auf die Farbenempfindlichkeit der in demselben gebadeten Platten zu prüfen, folgende Bäder im Anschluss an Recept Nr. II versucht:

	Destilliertes Wasser	Alkoholische Cyaninlösung 1 : 500	Concentrierte Essigsäure	Alkoholische Chinolinroth-lösung 1 : 500
a	100 cm^3	0·1 cm^3	1 Tropfen	0 cm^3
b	100 cm^3	0·1 cm^3	1 „	0·1 cm^3
c	100 cm^3	0·1 cm^3	1 „	0·5 cm^3
d	100 cm^3	0·1 cm^3	1 „	1·0 cm^3
e	100 cm^3	0·1 cm^3	1 „	2·0 cm^3

[1] Um diese minimalen Mengen richtig abzumessen, stellte ich mir eine Mischung der normalen Cyaninlösung 1 : 500 mit Alkohol im Verhältnis 1 : 100 her und nahm von dieser für Lösung I 1 cm^3, für Lösung II 10 cm^3, nachdem ich mich durch mehrfache Proben überzeugt hatte, dass Vermehrung des Alkoholgehaltes keinen nennenswerten Einfluss ausübt.

[2] H. W. Vogel: «Die Photographie farbiger Gegenstände», pag. 88.

Es zeigte sich bei Spectrumaufnahmen mittelst gewöhnlicher Bromsilberplatten, welche in diesen Lösungen gebadet worden waren, dass schon 1‰ Chinolinroth (*b*) ein an das Cyaninmaximum anschliessendes, diesem an Intensität gleichwertiges Maximum im Gelb bewirkte, welches sich bei vermehrtem Zusatz (*c*, *d*, *e*) bis *E* im Gelbgrün erstreckte und an Intensität das Cyaninmaximum im Orange dann übertraf. Die Blau-Empfindlichkeit zeigte sich durch Chinolinroth gehoben, so dass eine in *e* gebadete und exponierte Platte ein fast geschlossenes Band ergab. Am wenigsten wirksam erwies sich die Platte für Grün zwischen *E* und *F*.

Das schmale Maximum zwischen *A* und *a* habe ich bei obigen Azalinbadeplatten nicht erhalten.

Die Resultate meiner Versuche sind mithin, kurz zusammengefasst folgende:

I. Vergleich der Methoden von Schumann, Weissenberger und Debenham.

1. Schumann's Methode ist unsicher; gibt meist unreine und verschleierte Platten.

2. Weissenberger's Methode ist sicher; die Platten arbeiten sehr klar, sind ziemlich empfindlich, jedoch erstreckt sich ihre Empfindlichkeit nur auf Blau und einen schmalen Bezirk im Orange zwischen *C* und *D*.

3. Debenham's Methode ist sicher; die Platten sind ziemlich rein und sehr empfindlich. Die Farbenempfindlichkeit erstreckt sich über Roth, Orange, Gelb, Gelbgrün und Blau bis Dunkelblau und ist nur durch Minima im Roth bei *a* und Grün zwischen *E* und *F* unterbrochen. Als Nachtheil derselben ist anzuführen, dass sie feucht exponiert werden müssen.

II. Ergebnisse bei Variationen des Weissenberger'schen Verfahrens.

1. Bei Steigerung des Cyaningehaltes nimmt die Blau-Empfindlichkeit ab und die Empfindlichkeit für Orange, Gelb, Gelbgrün und Roth zu.

2. Die Empfindlichkeit für letztere Farben mit Ausnahme des schmalen Stückes bei *A* wird bei sehr hohem Cyaningehalte infolge von Schirmwirkung abgeschwächt.

3. Cyanin und Chinolinroth in angesäuerten Lösungen sensibilisieren Bromsilbergelatineplatten in derselben Weise wie Cyanin allein, nach Debenham's Methode angewendet. Diese Methode gewährt gegenüber letzterer den Vortheil, dass die darnach präparierten Platten trocken exponiert werden können. Das Fehlen des Minimums bei *A* bietet keinen nennenswerten Nachtheil.

Sämmtliche Versuche wurden mit Bromsilberplatten von Dr. Schleussner durchgeführt, die sich wegen ihrer Gleichmässigkeit und ausgezeichneten Qualität für derlei Untersuchungen wohl am besten eignen.

Ausser diesen verwendete ich auch chlor- und jodsilberhältige Emulsionen in verschiedenen Verhältnissen gemischt, ohne jedoch günstigere Wirkungen zu erhalten. Solche Platten wurden für mich durch gütige Vermittlung der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt für diese Versuche von Herrn Dr. Schleussner in Frankfurt a. M. hergestellt und zwar enthielten die Chlorbromplatten 10, 25 und 50% Chlorsilber, die Jodbromplatten 1% Jodsilber und die Jodbromchlorplatten 10, 25 und 50% Chlorsilber und 1% Jodsilber.

Erklärung der Lichtdruck-Tafel (Tafel III).

Nr. 5 zeigt die Aufnahme der Platte, welche in 0·01% Farbbad sensibilisiert wurde. Die Verdünnung dieser Mischung ist somit 1 : 5000000 (1 *g* festes Cyanin würde für 50 *hl* Farbbad dieser Concentration genügen). Trotz dieser enormen Verdünnung zeigt sich bereits ein Wirkungsstreifen zwischen *C* und *D*, der allerdings in der Reproduction nicht mehr sichtbar sein dürfte. Im Negativ ist derselbe bei den Spectren mit 2 und 1 Minute Exposition noch deutlich, bei dem mit ½ Minute schwach, bei ¼ Minute Exposition nicht mehr erkennbar. Im Übrigen bietet die Platte nahezu dasselbe Bild, welches eine nicht sensibilisierte Platte geboten hätte; blos die Wirkung im Blau scheint etwas abgeschwächt.

Nr. 4 zeigt bereits eine intensive Wirkung des Cyanins im Orange und bedeutende Abnahme der Blau-Empfindlichkeit (Cyaningehalt des Bades 0·1%).

Nr. 3 (Cyaningehalt des Bades 1·0%) zeigt noch stärkere Abnahme derselben; hingegen das Auftreten eines Maximums zwischen *A* und *a* im Roth und eines zweiten im Gelb zwischen *D* und *E*. Das sehr schmale Maximum bei *A* ist durch ein breites Minimum im Roth von jenem bei *C* getrennt.

Nr. 2 (Cyaningehalt des Bades 10·0%) zeigt eine Verstärkung des schmalen Maximums bis *A*, während die Wirkung in allen anderen Theilen des Spectrums geschwächt ist. Das Maximum bei Orange und Gelb erstreckt sich weiter nach Roth bis *B*, im Gelb gegen *E*, wird jedoch zwischen *C* und *D* durch ein schwaches Minimum durchschnitten; die höchste Intensität besitzt es zwischen *B* und *C* im Roth. Diese Erscheinungen sind jedenfalls auf Schirmwirkung zurückzuführen; die Platte erscheint auch stark gefärbt, was bei den früher besprochenen nicht bemerkbar war. Die Wirkung im Blau hat sehr bedeutend abgenommen. Diese Platte besitzt somit, mit Ausnahme von Blau, die Empfindlichkeit für einen breiteren Farbenbezirk, welche aber durch Schirmwirkung sehr gedrückt ist. Versuche, die Färbung der Gelatine durch Zusatz von 2 und 3 Tropfen Essigsäure zu vermindern, ergaben ein negatives Resultat: die Platten arbeiteten in jeder Hinsicht schlechter.

In Anbetracht dieser Resultate scheint es vortheilhaft, für jeden speciellen Zweck den günstigsten Cyaningehalt des Sensibilisierungsbades zu benützen. Handelt es sich um eine Aufnahme, bei welcher die Empfindlichkeit der Platte für Orange und Blau die gleiche und möglichst hoch sein soll, wird man sich für einen Cyaningehalt von 0·1% entscheiden; soll die Farbenwirkung sich auch auf Gelb und Roth erstrecken, wird man, falls Empfindlichkeit Nebensache ist, einen viel höheren Cyaningehalt wählen (bis zu 10%).

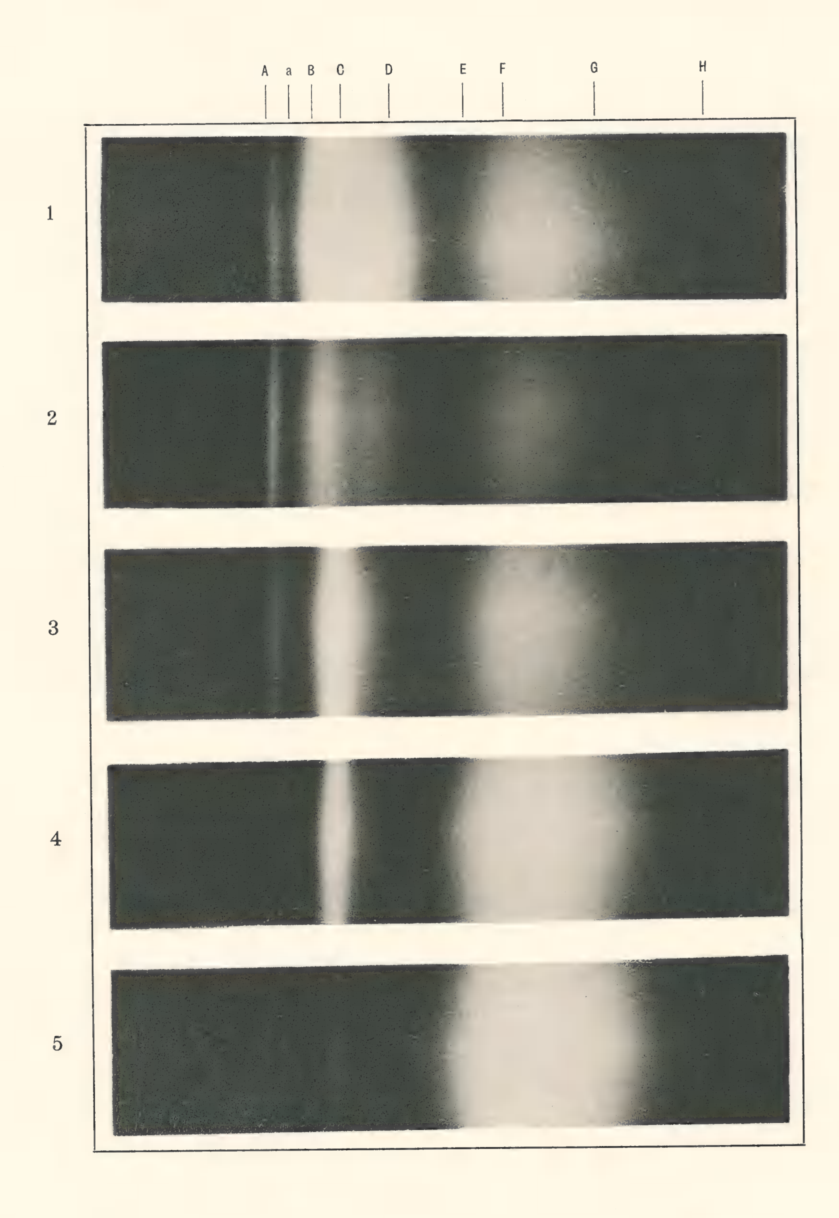
Debenham's Methode.

Um die Wirkung auf einen breiteren Farbenbezirk auszudehnen und sehr hohe Empfindlichkeit zu erhalten, ist die Anwendung der Methode Debenham's[1]) anzuempfehlen. Dieselbe besteht darin, dass die Platte in einer alkoholischen Cyaninlösung ¼:480 gebadet und nach erfolgtem Trocknen (nach wenigen Minuten) 2—3 Minuten in Wasser gebadet und noch nass exponiert wird. Ein unter den gleichen Bedingungen wie Nr. 2—5 auf eine nach dieser Methode präparierte Platte aufgenommenes Spectrum zeigt Nr. 1. Es haben hier somit alle Farben, mit Ausnahme eines schmalen Streifens, im Roth und Grün bis Dunkelblau und Violett gewirkt. Die beiden letzteren nicht, welcher Umstand einerseits durch die Verwendung der an blauen und violetten Strahlen relativ armen Leuchtgasflamme und durch Absorption dieser Strahlen in den Prismen des Steinheil'schen Spectrographen zu erklären ist. Die Empfindlichkeit ist eine sehr hohe und zwar dürfte die für Orange der Empfindlichkeit ungebadeter Platten für Blau gleichkommen. Diese Platten sind daher sehr gut anwendbar zur Aufnahme farbiger Gegenstände. Der Umstand, dass dieselben in feuchtem Zustande exponiert werden müssen, schränkt freilich ihre Verwendbarkeit bedeutend ein, da sie einerseits für alle jene Zwecke, welche grosse Schärfe verlangen, wohl unbrauchbar sein dürften (zum Beispiel für Mikrophotographie) und andererseits die Unhaltbarkeit derselben ihre Anwendung zu Arbeiten ausser Hause verhindert.

---

[1]) Photographische Rundschau, 1894, pag. 279.

Photographien des Sonnenspectrums auf Cyanin-Bromsilbergelatineplatten.



Lichtdruck der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien.



Die Wirkung von Farben-Sensibilisatoren bei orthochromatischen Platten.

Von

J. M. Eder.

(Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik, 1896, pag. 166.)

Geraume Zeit ist verstrichen, seit ich meine umfassenden Untersuchungen über Farbensensibilisatoren bei orthochromatischen Platten angestellt und publiciert hatte. Meine Untersuchungen ergänzte und erweiterte ich im Laufe der Jahre, indem ich zugleich ab und zu zur Abwehr irriger Behauptungen oder irrthümlich durchgeführter Versuche und daran geknüpfter Fehlschlüsse das Wort ergriff.

Neuere Arbeiten, insbesondere von Baron Hübl, bestätigen meine Angaben und Anschauungen, insoweit die Anforderungen, welche ich an Sensibilisatoren zu stellen verlangte, in Übereinstimmung mit allen neueren Verfahren stehen.

Eine weitere Divergenz meiner Versuchsergebnisse mit den Angaben Acworth's klärt nun neuerdings Baron Hübl auf (Photographische Correspondenz, 1895, pag. 550), indem er nachweist, dass Acworth bei seinen relativ stark gefärbten Bromsilbergelatineschichten sogenannte «Schirmwirkung» des Farbstoffes als secundären Einfluss vor sich hatte und dass dadurch die widersprechenden Resultate bedingt waren.

Bei dieser Frage brauche ich mich somit nicht aufzuhalten, umso weniger, als ich meinen Standpunkt im II. Band meines «Ausführlichen Handbuches der Photographie» (2. Auflage, pag. 39) präcisiert habe mit den Worten: «Nach meiner Anschauung ist das Maximum der Sensibilisierung stets mit dem Maximum der Absorption im gefärbten Bromsilbermolecül identisch; dagegen tritt im Vergleiche zum Absorptionsmaximum der reinen Farbstoffe eine Verschiebung des Sensibilisierungsmaximums nach Roth zu ein, weil auch das Absorptionsmaximum des gefärbten Bromsilbers sich im selben Sinne verschiebt».

Zwei andere Fragen aber machen wieder neuestens mehr von sich reden, nämlich:

1. die Frage, ob die Lichtempfindlichkeit (Unechtheit gegenüber dem Lichte) der Farbstoffe an und für sich einen Einfluss auf die Stärke des Sensibilisierungsvermögens für Bromsilber ausübe. Diese Frage habe ich stets verneint; ich konnte einen solchen regelmässigen Zusammenhang niemals nachweisen — und

2. die Frage, ob bei der Belichtung gefärbter Bromsilberplatten der Farbstoff selbst primär chemisch verändert (zersetzt) werde und hiernach das Reactionsproduct des zersetzten Farbstoffes die photographische Bilderzeugung (Reduction) herbeiführe, welche Ansicht Abney seinerzeit aussprach.

Diese beiden Fragen stehen im logischen Zusammenhange und vor mehreren Jahren hatte Prof. Vogel gegen Capt. Abney polemisiert. Meine Versuche hatten mich zur Verwerfung der Abney'schen älteren Hypothese geführt und in neuerer Zeit griff Bothamley beide Fragen, welche in England neuerdings discutiert werden, auf.

Bothamley fand zunächst (Brit. Journ. of Phot., 1895, pag. 727), dass die sensibilisierende Wirkung der Farbstoffe nicht im Zusammenhange mit der Unechtheit gegen Licht stehe. Er fand ferner, dass die Farbensensibilisierung auch dann ihren Einfluss ausübt, wenn man die gefärbten Platten in stark reducierende Lösungen, zum Beispiel Pyrogallol und Natriumsulfit, taucht. Es bewahren sowohl Cyanin, Eosin, Rhodamin etc. ihre sensibilisierende Wirkung. Daraus folgert Bothamley, dass es unmöglich sei, dass Abney's Hypothese «es werde der Farbstoff durch Lichtwirkung oxydiert und das Oxydationsproduct reagiere secundär auf das Bromsilber» zutreffe, denn bei diesem Experiment werde die Oxydation der Farbstoffe verhindert.

Bothamley's Argumente sind beachtenswert. Ein von mir vor längerer Zeit angestelltes Experiment führte mich auf einem ganz anderen Wege zu ähnlichen Schlussfolgerungen. Eine durch jahrelange Lichtwirkung zersetzte und bräunlich gewordene Cyaninlösung lieferte mir die experimentelle Basis. Diese Lösung enthielt offenbar in reichlichem Masse die Producte der Zersetzung des Cyanins im Lichte und müsste somit in Berührung mit Bromsilber und nachheriger Entwicklung eine Reduction geben. Mit dieser Lösung bestrich ich Trockenplatten im Finstern und legte sie in Entwickler, ohne dass die bestrichenen Stellen sich merklich geschwärzt hätten. Auch Zusatz der belichteten Cyaninlösung zum Entwickler änderte nichts an der Sache. Somit glaube ich als sicher annehmen zu können, dass das Cyanin ebenso wenig wie die anderen Farbstoffe durch ihre eigene chemische Zersetzung im Lichte die Farbensensibilisierung veranlassen, sondern dass die von Vogel zuerst aufgestellte und von mir weiter ausgebaute Theorie der Sensibilisatorenwirkung als Folgewirkung von gesteigerter Molecularvibration Geltung habe.

Über farbige Lichtfilter für orthochromatische Aufnahmen und Dreifarbendruck.

Von

J. M. Eder.

(Photographische Correspondenz, 1896, pag. 483.)

Die Herstellung farbenempfindlicher Platten hat gegenwärtig eine befriedigende Vollkommenheit erreicht; man kann Trockenplatten, welche eine gute Empfindlichkeit in Grün, Gelb und Orange aufweisen, käuflich beziehen oder auch nasse oder trockene Platten selbst herstellen. Käufliche Gelatineplatten mit Gelbgrünempfindlichkeit, welche der Eosin- oder Erythrosin-Sensibilisierung analog erscheinen, sind Perutz'sche Eosinsilberplatten, Schleussner's orthochromatische Platten, Edward's isochromatische Platten, Schattera's Eosinplatten, Smith's orthochromatische Platten, welche letztere einen gelben Farbstoff über der sensibilierten Platte enthalten, welcher das Blau dämpft und beim Entwickeln sich abwäscht. Als käufliche orangeempfindliche Platten, welche auch für Gelbgrün empfindlich sind, wären zu nennen Perutz Azalinplatten (gefärbt mit Cyanin-Chinolinroth) und die sich ganz analog verhaltenden Lumière'schen panchromatischen Platten. Reine Cyaninplatten sind am empfindlichsten für Orangeroth; sie sind aber nicht Handelsproducte, obschon es wahrscheinlich ist, dass sie sich genügend haltbar fabricieren lassen, wenn man das Cyanin (nach Weissenberger's Methode) mit Säuren entfärbt; bei Anwendung der flüchtigen Essigsäure wird die Platte beim Eintrocknen von selbst orangeempfindlich; bei Anwendung nicht flüchtiger Säuren wäre die Platte insolange nicht orangeempfindlich, bevor die Platte in einem alkalischen Bade gebadet wird. Als grünempfindliche Gelatinetrockenplatte könnte eine Fluoresceïnplatte (Badeplatte oder analog Debenham's Cyaninverfahren hergestellt) oder eine Acridingelbplatte verwendet werden.

Dazu kommen noch die sehr leistungsfähigen orthochromatischen Collodionemulsionsverfahren. Die Albert'sche Emulsion, mit Farbstoff *P* sensibilisiert, arbeitet analog einer Eosinsilbercollodionemulsion (Empfindlichkeit für Gelbgrün); in neuerer Zeit bringt Albert einen Farbstoff für seine Emulsion in den Handel, welcher weiter gegen Orange sensibilisiert. Für Grün wirken Fluoresceïn-Bromsilber-Collodion-Badeplatten gut; für Orangegelb: Rose bengal; für Orangeroth: Cyanin. Nasse Jodsilbercollodionplatten geben nur die Wirkung der blauvioletten Strahlen wieder.

Allen diesen farbenempfindlichen Platten sind im Bedarfsfalle besondere farbige Lichtfilter beizugeben, falls es sich um das Zurückdrängen der einen oder der anderen Farbe handelt. Will man eine harmonische Wirkung bei einer einzigen Aufnahme (für einfärbigen Druck oder eine gewöhnliche photographische Copie) erzielen, so darf keine Farbe durch das Lichtfilter gänzlich ausgelöscht, sondern höchstens gedämpft werden; dies erreicht man mit hellgelben Filtern, zum Beispiel

Pikrinsäure oder Martiusgelb, oder in besonderen Fällen mit dunkelgelben (rothgelben) Schichten, zum Beispiel Aurantiacollodion, Lösungen von Kaliumbichromat etc.

Über diese farbigen Schichten werden später weitere Angaben folgen.

Hier soll nur auf einige Eigenthümlichkeiten der zwei Haupttypen der in der Praxis zur Verwendung kommenden Lichtfilter hingewiesen werden.

Man erzeugt sie erstens durch Übergiessen von planparallelen Glasplatten mit farbigem Collodion oder farbiger Gelatine. Ersteres eignet sich für alkohollösliche Farbstoffe und ist allgemein bekannt, letztere für wasserlösliche und wurde mehrfach beschrieben. Im letzteren Falle übergiesse ich die horizontal nivellierten Glasplatten mit klarer, gut filtrierter Gelatinelösung, welche beiläufig jene Concentration besitzt, die in der Gelatine-Trockenplattenfabrication üblich ist; Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zur Gelatine ist empfehlenswert, weil dadurch die Gelatine dünnflüssiger und homogener wird. Sobald die Gelatineschicht getrocknet ist, badet man sie in wässerigen Farbstofflösungen, spült ab und trocknet. Für Hellgelb badet man in Pikrinsäurelösung, für Goldgelb in Martiusgelb (absorbiert stärker gegen Blaugrün als vorige); für Orangegelb in β-Naphtholorange, für Rothorange in Erythrosin. Diese Farbstoffe will ich keineswegs als endgiltig gewählt bezeichnen; immerhin sind sie gut verwendbar. Für hellgelbe Filter verwende ich Pikrinsäure allein und lasse zwei solche Platten verkitten. Für Goldgelb wird je eine Pikringelb- und Martiusgelb-Platte verkittet oder aber es wird eine gelatinierte Platte zuerst in Pikrinsäure gelb gefärbt, getrocknet und dann in Martiusgelb gebadet. Beide Arten von Platten dämpfen das Blauviolett gut, jedoch in verschiedenem Masse. Soll das Blauviolett und Hellblau ganz abgeschnitten werden, dann kann eine gelatinierte, durch Baden in β-Naphtholorange gefärbte Platte benützt werden, jedoch muss sie mit einer Pikrin + Martiusgelb gefärbten Scheibe combiniert werden, denn die Spectralanalyse lehrt, dass Naphtholorange Blauviolett durchlässt, welches durch die genannten gelben Farben absorbiert werden muss. Auch eine einzige Platte kann benützt werden, wenn man eine gelatinierte Platte zuerst in Martiusgelb (oder besser Pikrinsäure, dann Martiusgelb) färbt, abspült, trocknet und dann in β-Naphtholorange badet, wieder abspült und trocknet. Diese orangegelben Platten schneiden schon scharf das Blauviolett weg und lassen mit Eosin- oder Erythrosinplatten nur das Gelbgrün, mit Fluoresceïn- oder Acridingelbplatten nur das Grün zur Geltung kommen.

Combiniert man die erwähnte, mehrfach gefärbte Orangeplatte mit einer in Erythrosin gefärbten Schicht, so kommt nur das Roth und Orange zur Geltung (mit Cyaninplatte).

Bei der Anwendung derartiger gefärbter und verkitteter farbiger Gläser können Fehler unterlaufen, welche beim Dreifarbendruck sich übel bemerkbar machen. Sind die planparallelen Gläser zu dünn, so biegen sie sich beim Verkitten, schädigen die Schärfe des Bildes und ändern die Focaldistanz; dasselbe kann durch ungleichartiges Aufgiessen der Gelatine geschehen. Diese Erscheinung tritt bei verschiedenen Gläsern in verschiedener Stärke auf und verursacht das Entstehen verschiedener Bildgrössen bei constant gebliebener Einstellung, ein Fehler, welcher das Zusammenpassen der Farbencomponenten beim polychromen Drucke hindert. Ich beobachtete das Auftreten einer Schwankung der Bildweite (Einstellung in gleicher Grösse, bei einer Brennweite des Objectivs = 60 *cm*) um 1·3 *cm* in einem speciellen Falle. Vor solchen Fehlern muss man sich hüten.

Zweitens verwendet man planparallele Wannen (wir arbeiten mit einer ausgezeichneten derartigen Wanne von 1 *cm* Flüssigkeitsdicke von Dr. Steinheil in München; auch Zeiss in Jena, sowie K. Fritsch in Wien erzeugten solche), so fällt dieser Fehler weg oder er kann, selbst wenn die Wanne mangelhaft wäre (das heisst zufolge Wölbung einer schlecht geebneten Fläche die Focaldistanz ändern würde), leicht eliminiert werden, wenn man alle Aufnahmen durch dieselbe Wanne vornimmt. Zur Aufnahme der blauvioletten Strahlencomponente dient am besten gewöhnliches Jodcollodion im nassen Verfahren ohne Anwendung irgend eines farbigen Schirmes. Will man den Fehler einer ungenauen Glaswand eliminieren, so nehme man die Einstellung bei vorgeschalteter Wanne, welche mit reinem

Wasser gefüllt ist, vor; ebenso wird die Aufnahme mit Jodcollodion gemacht und dann werden unter Benützung farbiger wässeriger Flüssigkeiten die anderen Aufnahmen auf entsprechend sensibilisierten farbenempfindlichen Platten gemacht; die Anwendung auf andere Flüssigkeiten als Wasser ergibt sich von selbst.

Unter Benützung dieser Arbeitsmethode wurden an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien mehrfach Reproductionen sehr schwierig aufzunehmender farbiger Objecte (Ölgemälde, Miniaturen auf Elfenbein und Porzellan, polychrome Gewebe) mit sehr gutem Erfolge vorgenommen.

Drittens sind schliesslich noch farbige Lichtfilter (verkittete Glasplatten) zu erwähnen, welche in Amerika durch John Carbutt erzeugt werden und durch die Firma Hemsath in Frankfurt a. M. in Europa in den Handel kommen. Die an die k. k. Graphische Lehr- und Versuchsanstalt in Wien eingelangte Lichtfiltercollection besteht in je einer dunkelblauen, grünen und tiefrothen quadratischen Glasscheibe von $10^1/_2$ *cm* Seitenlänge. Die Färbung ist eine entsprechend reine und die Helligkeit der Glasscheiben eine mässige, was sich daraus erklärt, dass thatsächlich eng begrenzte Spectralbezirke zur Geltung kommen. Grüne Lichtfilter sind zum Photographieren der grünen Lichtcomponente eines farbigen Objectes allerdings nicht erforderlich, wenn man grünempfindliche Platten (denen die Rothempfindlichkeit mangelt) in Combination mit gelben Scheiben anwendet; in ähnlicher Weise sind blaue Lichtfilter entbehrlich, sobald man Platten anwendet, welche nur für Blauviolett empfindlich sind. Die Carbutt'schen farbigen Lichtfilter sind aber offenbar für panchromatische Platten oder solche, welche für Orangeroth, Grün und Blauviolett gleichzeitig empfindlich sind, bestimmt, jedoch können dieselben auch in Combination mit partiell farbenempfindlichen Platten verwendet werden.

Alle diese Arbeiten sind jedoch wohl nur an der Hand des Spectroskopes rationell durchzuführen.

Rothempfindliche Platten mittelst Cyanin, Coeruleïn und Nigrosin.

Von

Wilhelm Eckhardt.

(Photographische Correspondenz, 1897, pag. 124.)

Die Herstellung rothempfindlicher Platten macht grössere Schwierigkeiten als die Sensibilisierung für Grün, Gelb und Orange, für welch' letztere in den Eosinen, Acridinfarben etc. gute Sensibilisatoren seit längerer Zeit bekannt sind. Zur Erhöhung der Farbenempfindlichkeit für Gelb und Orange wird meist Cyanin benützt, für welchen Farbstoff H. Hinterberger die günstigsten Arbeitsbedingungen ermittelt hat[1]) und über welchen auch Baron Hübl sehr interessante Beobachtungen mittheilte. Praktisch verwertbare Sensibilisatoren, welche Bromsilberplatten von Orange bis ins äusserste Roth empfindlich machen, sind bisher nicht mit derselben Genauigkeit untersucht, obschon mehrfach diesbezügliche Arbeiten von grossem Werte publiciert wurden; deshalb unternahm ich über Anregung des Herrn Regierungsrathes Prof. Dr. J. M. Eder an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien eine Reihe von spectrographischen und photochemischen Versuchen, welche einige der bisher bekannt gewordenen besten Sensibilisatoren für die weniger brechbaren Spectralbezirke umfassten. Von Coeruleïn ist bekannt[2]), dass es Bromsilbergelatine bis ins dunkle Roth zur Fraunhofer'schen Linie *A* zu sensibilisieren vermag, während vom Nigrosin *B* die Sensibilisierung von Orange bis Roth in drei Maxima nachgewiesen ist[3]).

Ich bekam mit beiden Farbstoffen nicht sogleich die erwarteten Erfolge; das Nigrosin *B* lieferte zu wenig reine Platten, während das Coeruleïn sehr unbeständig ist und sich zersetzt, wenn die damit sensibilisierten Platten nicht rasch genug trocknen. Dieser letztere Umstand veranlasste mich zu einer meines Wissens neuen Art der Sensibilisierung, nämlich die Platten in wässerigen Farbstofflösungen zu färben und hierauf in Alkohol zu baden. Ich bekomme dadurch rasch trockene Platten, frei von überschüssigem Farbstoff. Der Alkohol löst den vom Bromsilber gebundenen Farbstoff nicht mehr auf.

Coeruleïnplatten.

Das Coeruleïn *S* (bezogen von Dr. Schuchardt in Görlitz) sensibilisiert Bromsilbergelatine-Trockenplatten derartig, dass dieselben zwei deutliche Sensibilisierungsbänder aufweisen; eines im Roth

[1]) Vergl. pag. 95 dieser Abhandlungen.
[2]) Vergl. pag. 60 dieser Abhandlungen.
[3]) Photographische Correspondenz, 1896, pag. 116.

von der Fraunhofer'schen Linie A bis C (Maximum zwischen a und B), das zweite von $C\,{}^1/_3\,D$ bis etwas ins Gelbgrün mit einem Maximum in $C\,{}^2/_3\,D$.

Nachstehendes Recept gab mir das beste Resultat:

Coeruleïn	2	Theile
Wasser	100	„
Ammoniak	1	„

Die wässerige Farbstofflösung hält sich einige Tage, die verdünnte, mit Ammoniak versetzte Lösung muss sogleich verarbeitet werden.

Die Bromsilbergelatineplatten werden hierin 3—4 Minuten gebadet, nach dem Herausnehmen abtropfen gelassen und dann 3—4 Minuten in Alkohol gelegt. Vor dem Herausnehmen aus dem Alkohol ist die Tasse etwas zu bewegen. Wenn die Platte gut abgetropft, stelle man sie zum Trocknen auf Fliesspapier. Fingergriffe geben unvermeidlich Flecken. Die Entwicklung erfolgt wie gewöhnlich; ein geringer Bromzusatz zum Entwickler wirkt günstig.

Nigrosinplatten.

Das Nigrosin B der Farbenfabriken Elberfeld, vormals Bayer & Co., übertrifft das Coeruleïn um das Dreifache an sensibilisierender Wirkung für Roth. Nigrosinplatten verlangen aber viel sorgfältigere Behandlung als Coeruleïnplatten. Die spectrographische Prüfung der Nigrosinplatten ergab drei Sensibilisierungsmaxima. Das erste, sehr kräftige Sensibilisierungsband beginnt vor der Fraunhofer'schen Linie A, steigt steil an und fällt bei B steil ab; das zweite, schwache Band liegt in C und das dritte reicht von $C\,{}^1/_3\,D$ bis wenig über D mit einem Maximum bei $C\,{}^2/_3\,D$.

Die wässerige Vorrathslösung 1:500 hält sich ungefähr 2 Wochen. Zum Gebrauche nehme ich:

Nigrosin B 1:500 . . .	10	Theile
Wasser	100	„
Ammoniak	1	„

Ein geringerer Gehalt an Farbstoff verminderte die Rothempfindlichkeit, während ein grösserer Zusatz von Farbstoff dieselbe nicht mehr weiter steigerte. Mehr Ammoniak erhöhte die Empfindlichkeit unwesentlich, führte aber zu Schleier. Obige Nigrosinlösung muss vor dem Gebrauche filtriert und sofort verwendet werden. Das Baden der Bromsilberplatten in der Farbstofflösung und das Behandeln mit Alkohol geschieht wie bei der Coeruleïnplatte, nur muss das Bewegen der Tasse bei dem Baden in Alkohol viel reichlicher geschehen. Will man den Alkohol für öfteren Gebrauch erhalten, so kann man die Platten nach dem Farbstoffbade abspülen. Der Alkohol kann nun für weiteren Gebrauch aufbewahrt werden, ist dann aber jedesmal vorher zu filtrieren. Die Platten können noch feucht exponiert werden; die trockenen Platten sind 8 Tage haltbar.

Sensitometrische Versuche mit verschiedenen rothempfindlichen Platten.

Um den Einfluss der Farbstoffe auf die Gesammtempfindlichkeit der Bromsilberplatten festzustellen, wurden mittelst Scheiner's Universalsensitometer[1]) Versuche angestellt.

[1]) Eder: «Ausführliches Handbuch der Photographie», 2. Aufl., II. Band, pag. 20. Scheiner's Universalsensitometer ist für derartige Versuche besonders geeignet, weil die Lichtstrahlen der Normallichtquelle vollkommen frei auf die sensibilisierte Schicht einfallen, ohne dass irgend welche absorbierende Schichten dazwischen liegen. Photographische Correspondenz, 1894, pag. 433.

Dadurch sollte klargelegt werden, ob die Farbstoffe, so wie dies zum Beispiel bei Cyaninplatten der Fall ist, die relative Rothempfindlichkeit steigern, aber die gesammte Empfindlichkeit mehr oder minder herabdrücken. Als Vergleichsobject wurde die ungefärbte Bromsilberemulsion, sowie eine Eosinbadeplatte benützt. Diese Eosinbadeplatte wurde in der Weise hergestellt, dass 3 Theile einer Eosinlösung (1 : 500) mit 100 Theilen Wasser und 1 Theil Ammoniak als Sensibilisierungsbad benützt wurden; darin wurden die Platten 3—4 Minuten lang gebadet und hierauf in der oben beschriebenen Weise in Alkohol gelegt und getrocknet.

Ferner bezog ich noch Cyaninplatten in den Kreis der Versuche ein und zwar nach der Methode Weissenberger[1]) und in Cyanin-Boraxlösung[2]) gebadete Platten.

Die nachstehende Tabelle zeigt die relative Empfindlichkeit gegen Kerzenlicht (Benzinkerze).

Tabelle I.

Relative Empfindlichkeit der in nachfolgenden Farbstofflösungen gebadeten Bromsilbergelatineplatten, bezogen auf eine ungefärbte Bromsilberplatte.

Gewöhnliche Bromsilberplatte	1
Eosin	1·6
Cyanin mit Essigsäure	$^1/_{10}$
Cyanin mit Borax	$^1/_{30}$
Coeruleïn *S*	$^1/_3$
Nigrosin *B*	$^1/_{1·5}$

Daraus folgt, dass Eosin die Gesammtempfindlichkeit der Platten erhöhte, während Coeruleïn und Nigrosin dieselbe, wenn auch nur wenig, herabdrückten; ganz bedeutend ist der Verlust an Gesammtempfindlichkeit bei Anwendung von Cyanin.

Sensitometrische Versuche über die Empfindlichkeit verschiedener Platten hinter rothem, blauem und grünem Lichtfilter.

Da es für den Dreifarbendruck wichtig ist, die relative Empfindlichkeit verschiedener Plattensorten hinter verschiedenen farbigen Lichtfiltern kennen zu lernen, so machte ich eine Reihe von Sensitometerproben in der Weise, dass ich blaue, rothe und grüne Glasscheiben zwischen Lichtquelle und Platte brachte. Zu diesem Zwecke wurden die amerikanischen «Carbutt-Dreifarben-Screens» verwendet, weil sie ein tiefes Roth, frei von Gelb (von *A* bis $C\,^1/_2\,D$), ein ziemlich reines Grün (von *D* bis $E\,^3/_4\,F$) und ein Blauviolett (von *F* bis *H*) geben. Die Art der Farbenfilter erwähne ich deshalb genauer, weil die relative Empfindlichkeit verschiedener Plattensorten starken Schwankungen unterworfen ist, je nach der Natur der Lichtfilter, über deren beste Beschaffenheit ja bekanntlich die Meinungen noch sehr stark auseinandergehen. Die nachfolgende Tabelle zeigt die relative Empfindlichkeit von gebadeten Bromsilberplatten hinter den oben beschriebenen Lichtfiltern.

---

[1]) Cyanin 1 : 500 . . . . . . 0·2 Theile
Wasser . . . . 100 „
Essigsäure . . . . 1 Tropfen.

[2]) Kalt gesättigte Boraxlösung . 100 Theile
Cyanin 1 : 500 . . . . 1 „
5 Minuten baden, abspülen und trocknen.

Tabelle II.

Relative Empfindlichkeit der verschiedenen Plattensorten hinter blauen, grünen oder rothen Scheiben, bezogen auf eine gewöhnliche Bromsilberplatte ohne Filter = 1. Lichtquelle: Benzinkerze.

Plattensorte	Filter		
	Blau	Grün	Roth
Gewöhnliche Bromsilberplatte . .	$^1/_{7\cdot 7}$	$^1/_{175}$	—
Eosin	$^1/_{7\cdot 7}$	$^1/_{84}$	—
Cyanin mit Essigsäure	$^1/_{107}$	—	Spur
Cyanin mit Borax	$^1/_{210}$	—	Spur
Coeruleïn *S*	$^1/_{13}$	$^1/_{176}$	$^1/_{343}$
Nigrosin *B*	$^1/_{10}$	$^1/_{137}$	$^1/_{102}$

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass das Vorschalten des blauen Glases die Lichtwirkung auf ein Achtel herabdrückt, dass die Eosinplatte gegen blaues Licht dieselbe Empfindlichkeit aufweist wie die ungefärbte Platte und dass die Nigrosin- und Coeruleïnplatte für die blauen Strahlenbezirke an Empfindlichkeit merklich, wenn auch nicht bedeutend gelitten haben. Die Cyaninplatten waren dagegen bedeutend unempfindlicher geworden.

Die Eosinplatte weist, wie zu erwarten war, von den geprüften Plattensorten die grösste Grünempfindlichkeit auf; es erfolgte aber immerhin eine 11 mal längere Belichtungszeit als bei der gewöhnlichen Platte hinter der Blauscheibe.

An Rothempfindlichkeit ist die Nigrosinplatte allen anderen Platten überlegen, indem bei Anwendung von Benzinlicht die Belichtungszeit hinter dem Rothfilter nur ungefähr 13 mal länger genommen werden musste als für die Blauplatte.

Die Cyaninplatte ergab bei diesen Versuchen die schlechtesten Resultate, nämlich kaum eine Bildspur, was dadurch zu erklären ist, dass die von mir benützte Carbutt'sche Rothscheibe Gelb und Orange stark abschneidet, so dass die Orange-Empfindlichkeit der Cyaninplatte gar nicht zur Geltung kommen konnte.

Die Cyaninplatte ist also für derartige Farbfilter unverwendbar; nur wenn man die Cyaninpräparation derart leitet (s. Hinterberger, pag. 95 dieser Abhandlungen), dass das zweite Maximum der Sensibilisierung, nächst *A*, hervortritt, erhält man eine photographische Wirkung hinter dunklen Rothscheiben, jedoch sind derartige Negative in der Regel kraftlos.

Geändertes Verhalten sensibilisierter Platten bei elektrischem Lichte.

Als ich die auf diese Weise mit Scheiner's Sensitometer unter Benützung der Benzinkerze als Lichtquelle erhaltenen relativen Belichtungszeiten der beschriebenen Plattensorten hinter den verschiedenen Filtern praktisch zu Aufnahmen von Gemälden bei elektrischem Lichte verwenden wollte, stimmten die berechneten Expositionszeiten durchaus nicht mit den thatsächlichen überein. Der Grund liegt darin, dass die Helligkeitsvertheilung der Farben bei Kerzenlicht und elektrischem Licht bedeutend anders ist, nämlich die Belichtung hinter der Rothscheibe muss bei Anwendung von elektrischem Licht 4 mal länger genommen werden, als nach den Versuchen mit der Benzinkerze berechnet; das elektrische Licht ist nämlich an rothen Strahlen relativ ärmer und an blauen Strahlen reicher als das Benzinkerzenlicht. Die nachfolgende Tabelle gibt die relativen Expositionszeiten bei elektrischem Licht für jene Fälle, welche für die Praxis in Betracht kommen.

Tabelle III.

Relative Expositionszeiten der verschiedenen Plattensorten bei elektrischem Licht und Benützung der amerikanischen «Carbutt-Dreifarben-Screens», bezogen auf eine gewöhnliche Bromsilberplatte ohne Filter = 1.

Plattensorte	Filter		
	Blau	Grün	Roth
Gewöhnliche Bromsilberplatte . .	7·7	—	—
Eosin	—	60	—
Coeruleïn *S*	—	—	1300
Nigrosin *B*	—	—	400

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass für die genaue Beurtheilung der Leistungsfähigkeit eines Farbstoffes zu praktischen photographischen Aufnahmen nicht nur die Sensibilisierungscurve zu berücksichtigen ist, sondern auch der Einfluss auf die absolute Empfindlichkeit, die Lichtdurchlässigkeit des Farbfilters für Strahlen von bestimmter Wellenlänge und die Qualität der Lichtquelle. Diese Factoren sind für die oben erwähnten Farbstoffe durch die geschilderten Versuche nunmehr hinlänglich genau sichergestellt und dadurch für die Praxis verwendbar.

Untersuchungen über das Sensibilisierungsvermögen verschiedener Theerfarbstoffe für Bromsilbergelatine-Trockenplatten.

Von

E. Valenta.

(Photographische Correspondenz, 1897, pag. 129 und 185.)

Im photochemischen Laboratorium der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien wurden von mir eine Reihe neuerer Theerfarbstoffe, zumeist blaue, grüne und violette Farbstoffe, welche die Firmen: Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin, C. Bayer in Elberfeld, Meister, Lucius und Brünning in Höchst a. M., L. Cassella in Frankfurt, Durand Huguenin & Co., J. Geigy in Basel, Gesellschaft für chemische Industrie in Basel u. A. der Direction der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellten, auf ihre Verwendbarkeit als optische Sensibilisatoren untersucht. Diese Untersuchungen werden gewöhnlich mit Hilfe des Spectrographen unter Anwendung von Sonnenlicht durchgeführt, weil dieses ja doch als Tageslicht die Hauptbeleuchtungsart bei photographischen Aufnahmen darstellt und weil andererseits die Fraunhofer'schen Linien ein gutes Orientierungsmittel für das Spectrum sind.

Da ich des schlechten Wetters und der ungünstigen Lichtverhältnisse im Winter wegen nicht darauf rechnen konnte, Sonnenlicht im Befarfsfalle zur Disposition zu haben, so führte ich die geschilderten Sensibilisatorproben bei dem Lichte eines 30 Kerzen-Siemens-Gasbrenners und einer Natriumflamme mit dem kleinen Steinheil'schen Spectrographen durch. Die Einschaltung der Natriumflamme in den Strahlengang hatte den Zweck, behufs Orientierung der Negative die Natriumlinie ins continuierliche Spectrum der Siemensbrenner-Flamme einzuführen.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, dass bei stets gleichem Abstande des Brenners vom Spalte des Spectrographen und gleicher Spaltweite die zu untersuchenden, durch Baden während 3 Minuten in den betreffenden Farbstofflösungen sensibilisierten und dann getrockneten Platten während 5, 10, 30, 60 und 300 Secunden belichtet und um die Empfindlichkeitsverhältnisse im blaugrünen Theile des Spectrums zu constatieren, mit einer ebenso lange exponierten Bromsilbergelatineplatte derselben Provenienz verglichen wurden. Die erhaltenen Resultate sind also unter sich völlig vergleichbare und gedenke ich diesen Modus der Beobachtung, wenngleich das Licht des Siemensbrenners mit dem Sonnenlichte bezüglich seiner Zusammensetzung nicht übereinstimmt, der Vergleichbarkeit wegen bei den weiteren Versuchsreihen, welche ich vorhabe, beizubehalten.

Die von Leopold Cassella in Frankfurt a. M. hergestellten Diaminfarbstoffe: Diaminblau, Diamingrün, Diaminstahlblau, Diaminogenblau, Diaminaroblau erwiesen sich als für den Zweck der Sensibili-

sierung von Bromsilbergelatineplatten unbrauchbar, indem diese nur eine schwache continuierliche Sensibilisierung erkennen liessen, ohne ein Maximum der Wirkung oder ein kräftiges Band im gelben, grünen oder rothen Theile des Spectrums zu zeigen.

Der von obiger Firma hergestellte blaue Farbstoff Naphtindon $2B$ bewirkt in Concentrationen von 1:20000 schon starke Schleierbildung, doch ist ein Band von C bis $C\,^3/_4\,D$ bei länger andauernder Belichtung deutlich erkennbar. Bei sehr starker Verdünnung (1:200000) wirkt es besser, ist aber auch dann nicht praktisch verwendbar, indem die Empfindlichkeit im Allgemeinen stark gedrückt wird und das Band nicht kräftig hervortritt. Desgleichen bewirkt ein anderer Farbstoff, das Methylindon B derselben Firma, bei starker Verdünnung (1:200000 bis 1:500000) das Auftreten eines Bandes zwischen a und B, wobei aber die Empfindlichkeit gleichfalls bereits stark gedrückt wird.

Rosindulin, dem in seiner einfachsten Form die Formel:

$= N -$

$HN =$ $- N -$

C_6H_5

zukommt[1]), wurde von Kalle & Co. seinerzeit versuchsweise in den Handel gebracht; dasselbe, respective dessen Sulfosäure, besitzt die Eigenschaft, Bromsilber zu färben nur in sehr geringem Grade, trotzdem ist es ebenso, wie einige seiner Derivate, welchen diese Eigenschaft in hohem Masse zukommt, ein Sensibilisator, welcher das Bromsilber von Gelatinetrockenplatten für die gelben und gelbgrünen Strahlen von D bis $D\,^1/_2\,E$ empfindlich macht (Maximum $D\,^1/_3\,E$). Die Disulfosäure des Phenylrosindulins, welche unter dem Namen Azocarmin[2]) in den Handel gelangt, löst sich in Wasser oder Alkohol (spiritlösliches Präparat) mit blaurother Farbe und diese Lösung wirkt in sehr starker Verdünnung (1:200000) ohne Ammoniakzusatz in der Weise sensibilisierend, dass ein schwaches Band im Roth von A bis a auftritt und ausserdem ein solches bei $D\,^1/_3\,C$ sichtbar wird.

Dabei ist zu bemerken, dass Azocarmin eine Combination mit Eosin verträgt und unter Anwendung von sehr geringen Mengen Eosin bei genügender Belichtung fast geschlossene Spectren bei D mit dem zweiten Maximum von A bis a ergibt. In höherer Concentration wirkt das Azocarmin schlechter, im Verhältnisse 1:10000 gibt es gar kein Maximum mehr, sondern selbst bei langer Exposition nur mehr continuierliche, verwaschene Spectren.

Besser als Rosindulin und Azocarmin wirken Naphtylblau und Naphtylviolett. Diese Farbstoffe, welche in Form dunkelbrauner Pulver von J. Kalle & Co., Biberich a. Rh., in den Handel gebracht werden, sind Rosindulinfarbstoffe, welche sich vom Naphtylroth ableiten und als phenilierte Derivate dieses Körpers betrachtet werden können[3]). Dem Naphtylblau kommt die Formel zu

$= N -$

$N =$ $- N -$ $- NH$

C_6H_5 C_6H_5 C_6H_5

---

[1]) Giorgiewics: «Lehrbuch der Farbenchemie», 1895, pag. 209.

[2]) Dasselbe, pag. 216.

[3]) Dasselbe, pag. 217.

während bei Naphtylviolett in der Gruppe

$$\begin{array}{c} N= \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

an Stelle des C_6H_5 ein Wasserstoff tritt.

Die Wirkung der beiden Farbstoffe auf Bromsilbergelatineplatten ist eine fast gleiche. Bei dem ersteren tritt bei Verdünnungen von 1:200000 bis 1:400000 ein Band, von D bis über C reichend, welches gegen den brechbareren Theil sehr geschwächt verläuft, auf; das Maximum liegt zwischen C und D.

Beim Naphtylviolett setzt unter denselben Verhältnissen das Sensibilisierungsband bei $C\,^1/_3\,B$ ein und reicht über D hinaus.

Das Magdalaroth, welches mit den genannten Farbstoffen verwandt ist und dessen Zusammensetzung durch die Formel

$$= N -$$

$$HN = \qquad - N - \qquad - NH_2$$

$$C_{10}H_7$$

veranschaulicht wird, wurde seinerzeit von Eder untersucht[1]); es gibt ein kräftiges Maximum der Gelbwirkung bei D, welches bei langer Belichtung mit schwacher Grünwirkung gegen das brechbare Ende des Spectrums verläuft (Eder).

Das diesen Farbstoffen nahestehende Azindonblau G drückt selbst bei starker Verdünnung die Empfindlichkeit der Platten sehr stark und wirkt schleiernd, das Azindonblau R gibt bei stark verdünnten Bädern (1:200000 bis 1:400000) ein sehr schwaches verwaschenes Band, von A bis über D reichend, während es in stärkeren Concentrationen keine sensibilisierende Wirkung hervorbrachte.

Die rothen Benzidinfarbstoffe Congo, Benzopurpurin, Bordeaux extra und Naphtolroth wurden von J. M. Eder seinerzeit untersucht und erhielt derselbe bei Verwendung ammoniakalischer Sensibilisierungsbäder sehr gute Resultate[2]). Eder fand, dass diese Farbstoffe die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers nur im Grün bis Gelb oder Orange (E bis über D) erhöhen.

Das von mir untersuchte Congorubin, welches uns die Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrication zur Verfügung stellte, zeigt bei längerer Belichtung ein breites Sensibilisierungsband, das sehr kräftig ist und sein Maximum bei D hat; es reicht von C bis $D\,^2/_3\,E$ und dürfte dieser Farbstoff, welcher weiter ins Roth als die obigen Farbstoffe geht und bei dessen Anwendung die Gesammtempfindlichkeit nicht sehr stark gedrückt wird, für praktische Zwecke von Wert sein.

Am besten erwies sich folgende Vorschrift: 10 cm^3 Farbstofflösung 1:500, 2 cm^3 Ammoniak und 200 cm^3 Wasser. Bei längerer Belichtung erhält man ein Band, welches bis auf ein schwaches Minimum vor E geschlossen von Violett bis Roth (über C) reicht und kräftig zur Wirkung kommt.

Von weiteren Farbstoffen der Congoreihe erwähnen wir das Zambesiblau B und das Chicagoblau B, beides Azofarbstoffe der Congoreihe, von der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrication dargestellt. Das Zambesiblau B gibt in Concentrationen von 10 cm^3 der Lösung 1:500 auf 100 cm^3 Wasser und 2 cm^3 Ammoniak ein schwaches Band, welches im Infraroth ausserhalb A abschneidet und ein kräftigeres breites Band von a bis $D\,^1/_5\,E$, welche Bänder jedoch erst bei längerer Belichtung hervor-

[1]) Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», III. Theil, 1890, pag. 131.

[2]) Eder's «Ausführliches Handbuch der Photographie», III. Theil, 1890, pag. 168.

treten und verschwommen sind. Chicagoblau zeigt ein ähnliches Verhalten, nur fehlt das erste schwache Band und tritt das Band von a bis über D noch viel schwächer hervor.

Mehrere Farbstoffe, welche uns seinerzeit von der Baseler «Gesellschaft für chemische Industrie» zur Verfügung gestellt worden waren, erwiesen sich als Sensibilisatoren; der Farbstoff Violett P ist nach den Angaben des Fabrikanten das HCl-Salz des Tetramethyldiamidotrioxytriphenylcarbinols und ein Derivat des Pyrogallol. Es wirkt in Concentrationen von 0·5 cm^3 der Lösung 1 : 500 mit 200 cm^3 Wasser fast nicht, dagegen tritt bei grösserer Concentration (20 cm^3 Lösung 1 : 500 mit 200 cm^3 Wasser) ein Band auf, welches bei längerer Belichtung von C bis $C\,^1/_4\,D$ sich erstreckt. Doch zeigen die Platten bei dieser Concentration des Sensibilisierungsbades bereits Neigung zur Schleierbildung.

Violett DP wirkt bereits in Verdünnungen von 10 cm^3 der Lösung 1 : 500 mit 200 cm^3 Wasser stark drückend auf die Allgemeinempfindlichkeit der Platten, dagegen in Verdünnungen (0·5 cm^3 der Lösung 1 : 500 mit 200 cm^3 Wasser) weitaus günstiger; es tritt ein kräftiges Band von B bis D und ein schwächeres Band, bis $D\,^1/_2\,E$ reichend, bei längerer Belichtung auf, während die Gesammtempfindlichkeit nur wenig gedrückt wird.

Violett R ist das HCl-Salz des Tetramethyldiamidooxytriphenylcarbinols. Auch bei diesem Farbstoffe wirken stärkere Concentrationen ungünstig und tritt erst bei grosser Verdünnung ein kräftiges Band von B bis $D\,^1/_4\,E$ auf, welches bei kürzerer Belichtung zwei Maxima, ein kräftiges etwas über C und ein schwaches bei D, erkennen lässt.

Eine sehr gute Wirkung wurde bei Verwendung von Tetraaethyldiamidooxytriphenylcarbinol (HCl-Salz) und starker Verdünnung (0·5 cm^3 der Lösung 1 : 500 auf 200 cm^3 Wasser) erzielt. Man erhält ein kräftiges Band, welches bei B beginnt und sich über C bis $C\,^3/_4\,D$ erstreckt; bei kürzerer Belichtung tritt nur das Maximum bei $C\,^1/_4\,D$ hervor. Bei sehr langen Belichtungen im Sonnenlichte erscheint die Wirkung ins Infraroth verlaufend und ist ein schwaches Band ausserhalb A erkennbar.

In Combinationen mit ausserordentlich geringen Mengen Eosin (0·01 der Lösung 1 : 500 Eosin und 0·5 der Lösung 1 : 500 des Farbstoffes mit 200 cm^3 Wasser) lassen sich Platten erzielen, welche sowohl im Orangeroth wie im Grüngelb und Blau gut arbeiten.

Das Dimethylmonoamidodioxytriphenylcarbinol (wasserlöslich) ist ein Derivat des Resorcins und wirkt weit ungünstiger; es tritt bei einer Verdünnung von 0·5 cm^3 der Lösung 1 : 500 mit 200 cm^3 Wasser ein verschwommenes Band bei $D\,^1/_4\,E$ auf, während sich Andeutungen eines zweiten Bandes zwischen C und D erkennen lassen.

Das Dimethylmonoamidotrioxytriphenylcarbinol (HCl-Salz) ergab gar kein Resultat, sondern ist höchstens bei längerer Belichtung eine verlaufende Sensibilisierung ohne Maximum zu constatieren.

Ausser diesen Farbstoffen wurde ein Farbstoff unbekannter Constitution, welcher aus Pyrogalloldisulfosäure in natronalkalischer Lösung erhalten wurde (blauer Körper in Wasser mit gelbgrüner Farbe löslich), untersucht, welcher bei einer Verdünnung von 10—20 cm^3 der Lösung 1 : 500 mit 200 cm^3 Wasser nur ein sehr verwaschenes Band bei $D\,^1/_2\,E$ ergab, ferner das Chlorzinkdoppelsalz des Dimethyldiamidoorthoditolyldichlordiphenylmethan (symmetrisch), Firnsalz genannt, und jenes des Tetramethyldiamidobenzhydrols, welches den Namen Hydroleïn führt.

Das Firnblau ergab keine Wirkung, während Hydroleïn bei Verdünnungen von 20 cm^3 der Lösung 1 : 500 mit 200 cm^3 Wasser ein ziemlich kräftiges aber schmales Band von C bis $C\,^3/_4\,D$ (Maximum $C\,^1/_2\,D$) hervorbrachte. Der Farbstoff hat übrigens aus dem Grunde keine praktische Bedeutung, weil er die Empfindlichkeit der Platten stark herabdrückt und sich die Lösung innerhalb 24 Stunden zersetzt.

Eine ziemlich kräftige Wirkung wurde mit Säureviolett $5B$ von F. Bayer in Elberfeld erzielt. Bei Verwendung dieses Farbstoffes hat die Concentration wenig Einfluss. Zusatz von Ammoniak (2 cm^3

auf 100 *cm*³ der Farbstofflösung) wirkt günstig. Das Sensibilisierungsband reicht bei genügender Belichtung von *C* bis fast nach *D*.

Die Farbwerke Meister, Lucius und Brünning in Höchst a. M. bringen einen Disazofarbstoff aus Diamidophenylazindobenzol in den Handel (D. R. P. Nr. 86225 ex 1896). Derselbe stellt eine dunkle teigartige Masse dar, welche in Wasser unter Zusatz von Ammoniak mit grüner Farbe löslich ist. Die Lösung des Farbstoffes sensibilisiert die Platten für Roth; die beste Wirkung wurde mit einer Lösung aus 15 *cm*³ (1:200) und 200 *cm*³ Wasser erzielt. Man erhält bei genügender Belichtung ein kräftiges Band von *a* bis $C\,^3/_4\,D$, während sehr verdünnte Lösungen keine Sensibilisierung hervorbringen.

Weniger günstige Resultate wurden mit den der Patentblaugruppe angehörigen Farbstoffen erzielt. Patentblau wirkt in starker Verdünnung nicht, in Concentrationen von 10—20 *cm*³ der Lösung 1:500 auf 200 *cm*³ Wasser gibt es ein schmales Band zwischen *B* und *C*. Wollgrün zeigt dasselbe Verhalten und wirkt bezüglich Herabsetzung der Empfindlichkeit noch ungünstiger. Cyanol (Cassella) ergab nur continuierliche Sensibilisierung, desgleichen Azogrün der Badischen Anilin- und Sodafabriken.

Die Gruppe der Alizarinfarbstoffe ist von Dr. Eberhard (Photographische Correspondenz, 1896) sehr ausführlich untersucht worden; ich will diesen Untersuchungen nur meine Beobachtungen bezüglich des Alizaringrüns *S* hinzufügen. Dieser teigförmige Farbstoff löst sich in Wasser unter Zusatz von Ammoniak mit grüner Farbe auf. Die Lösung (4 *g* in 500 *cm*³ Wasser mit der nöthigen Menge Ammoniak versetzt) gibt, mit Wasser im Verhältnisse 1:50 bis 1:100 verdünnt, ein Sensibilisierungsbad, welches die damit behandelten Platten für Roth empfindlich macht. Mit der frischen Farbstofflösung erzielt man sehr gute Resultate. Das Sensibilisierungsband reicht von *A* bis $C\,^1/_4\,D$ und ist sehr kräftig; leider hält sich die ammoniakalische Farbstofflösung nicht lange.

Ein brauchbarer Sensibilisator wäre auch der unter dem Namen «Biebericher Indigo *B*» von Kalle in den Handel gebrachte blaue Farbstoff, welcher ein kräftiges Band von *C* bis $C\,^3/_4\,D$ und ein schwächeres Band bis $D\,^1/_3\,E$ gibt. Die Gegenwart geringer Mengen von Silbernitrat im Bade wirkt günstig. Der Farbstoff wirkt in starker Verdünnung (0·5 *cm*³ Farbstofflösung 1:500, 2 *cm*³ Ammoniak und 2 Tropfen 10%ige Silbernitratlösung) sehr gut; ohne Ammoniak und Silbernitrat erhält man bei langer Belichtung ausser dem obigen noch ein Band bei *B*, welches, nach beiden Seiten hin verlaufend, sich schwach abhebt.

Das von den Mühlheimer Farbwerken erzeugte Cressylviolett *BBA* gibt in einer Concentration von 0·5 *cm*³ (1:500) auf 200 *cm*³ Wasser ein Band von *C* bis $C\,^3/_4\,D$, doch wird die Allgemeinempfindlichkeit stark herabgedrückt. Noch in höherem Grade wird die Empfindlichkeit der Platten durch den in dieselbe Gruppe gehörigen blauen Farbstoff Capriblau gedrückt, welcher nur bei grosser Verdünnung ein schmales Band bei *B* hervorbringt, während grössere Concentrationen die Entstehung von starkem Schleier zur Folge haben.

Ein unter dem Namen «Neptungrün *S*» von den Badischen Anilin- und Sodafabriken in den Handel gelangender grüner Farbstoff wirkt nur bei stärkerer Concentration des Sensibilisierungsbades (20 *cm*³ der Lösung 1:500 auf 200 *cm*³ Wasser). Man erhält ein kräftiges Sensibilisierungsmaximum bei *C* und die Allgemeinempfindlichkeit wird dabei wenig gedrückt.

Die von J. Geigy in Basel in den Handel gebrachten Farbstoffe Eriocyanine und Erioglaucine wirken sensibilisierend auf den rothen Theil des Spectrums. Beide erfordern, wenn sie brauchbar wirken sollen, Concentrationen von 20 *cm*³ (1:500) auf 200 *cm*³ Wasser. Eriocyanin gibt ein ziemlich kräftiges Band von $B\,^1/_2\,C$ bis $C\,^3/_4\,D$, während das Erioglaucin von *a* bis $B\,^1/_3\,C$ sensibilisiert.

Über die sensibilisierende Wirkung einiger Theerfarbstoffe auf Bromsilbercollodiumplatten.

Von

E. Valenta.

(Photographische Correspondenz, 1897, pag. 436; «Atelier des Photographen», 1897, pag. 91.)

Wie man sich durch Versuche leicht überzeugen kann, ist die Wirkung verschiedener optischer Sensibilisatoren häufig eine andere, je nachdem man Bromsilbergelatine oder Collodiumemulsionen verwendet. Dies hat wahrscheinlich seine Ursache nur in dem Umstande, dass das Färbevermögen der verschiedenen Farbstoffe für Gelatine und Collodium ein sehr verschiedenes ist; überdies ist die Dicke der Emulsionsschicht bei Gelatineplatten eine weit grössere, als bei Collodiumemulsionsplatten, wodurch, vorausgesetzt, das Färbevermögen eines Farbstoffes sei für beide Substanzen das gleiche, eine gewisse Fläche der Gelatineplatte bei gleicher Concentration weit mehr Farbstoff aufzunehmen vermag, als die gleich grosse Fläche der Bromsilbercollodionplatte.

Zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde eine Silberoxydammoniak-Bromsilbercollodionemulsion verwendet, welche nach der von Dr. Jonas[1]) angegebenen Vorschrift, jedoch unter Verwendung äquivalenter Mengen von Bromzink an Stelle des Bromammoniums hergestellt und nach dem Waschen und Wiederauflösen in Alkoholäther mit Narkotinzusatz (0·5 *g* per Liter Emulsion) reifen gelassen wurde. Die Emulsion gab, mit Eosinsilber sensibilisiert, kräftige klare Negative und zeigte eine relativ grosse Empfindlichkeit.

Zu den Versuchen wurden die Platten nach dem Giessen in der Lösung des betreffenden Farbstoffes 2 Minuten gebadet, dann abgespült und in eine Silbernitratlösung 1:4000 gebracht, in welcher sie 1—2 Minuten verblieben, worauf feucht exponiert wurde. Als Entwickler diente der Hübl'sche Glycinentwickler.

Kräftig wirkten: Tetramethyldiamidooxytriphenylcarbinol, welches als Violett *R* von der «Gesellschaft für chemische Industrie in Basel» in den Handel gebracht wird und die diesem Farbstoffe entsprechende Aethylverbindung (*HCl*-Salz).

Mit dem ersteren Farbstoff wurden die besten Resultate bei Verdünnungen von 1:100000 erzielt. Die Roth- und Orangegelbwirkung ist bei demselben grösser als die Wirkung im Blaugrün und Blau. Man erhält zwei Maxima, von denen das eine bei *C*, das andere zwischen *D* und *E* liegt. Bei längerer Belichtung resultiert ein fast continuierliches Band, von *a* bis *F* reichend, worauf ein Minimum erkennbar ist, an das sich das schwächere Bromsilbermaximum anschliesst. Das analoge Verhalten zeigt das

[1]) Eder: «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1892, pag. 35.

Tetraaethyldiamidooxytriphenylcarbinol, während bei Verwendung von Dimethylmonamidodioxytriphenylcarbinol zwar auch zwei Maxima auftreten, jedoch fast nicht zu bestimmen sind, wenngleich die Wirkung im Orangeroth und Gelb jener im Blaugrün bei Verwendung dieses Farbstoffes fast gleichkommt. Die wirksamste Verdünnung wäre hier 1:200000.

Das symmetrische Dimethyldiamidoorthoditolyldichlordiphenylmethan, welches von genannter Fabrik als Firnblau in den Handel gebracht wird, zeigt nur sehr schwache sensibilisierende Wirkungen und drückt dabei die Empfindlichkeit sehr stark, so dass dieser Farbstoff nicht verwendbar ist.

Interessant ist das Verhalten der blauen und grünen Diaminfarbstoffe, wie selbe von den Farbwerken Leopold Cassella & Comp. in den Handel gebracht werden.

Diese Farbstoffe sind Polyazofarbstoffe und geben mit Trockenplatten fast alle unbrauchbare Resultate, während sie, in der beschriebenen Weise zum Baden von Collodiumemulsionsplatten verwendet, meistens kräftige Wirkungen im Orangegelb und Roth ergeben. Es erfordern diese Farbstoffe eben Concentrationen, in welchen ihre Anwendung auf Gelatinetrockenplatten nicht möglich ist, nämlich 40—50 cm^3 der Lösung 1:500 auf 200 cm^3 Wasser.

Bei dieser Concentration gibt Diaminblau bei Bromsilbercollodiumplatten ein breites Band, welches bei längerer Belichtung von a bis E reicht und in dem zwei Maxima (eines bei C und ein anderes zwischen D und E) schwach hervortreten. Analog verhält sich Diaminazoblau, die kräftigste Wirkung ergab Diaminstahlblau, bei welchem die Rothwirkung das Bromsilbermaximum übertrifft; man erhält bei längerer Belichtung ein breites Sensibilisierungsband, welches von A bis F reicht, aber nur ein Maximum bei B bis C erkennen lässt.

Diaminogenblau erwies sich gleichfalls als Sensibilisator für Bromsilbercollodiumemulsionen. Es wurden Bäder von 1, 10, 20, 40 und 80 cm^3 der Farbstofflösung 1:500 mit 200 cm^3 Wasser verdünnt verwendet. Dabei zeigte es sich, dass bei stärkerer Verdünnung, analog wie bei Bromsilbergelatinetrockenplatten, nur eine schwache continuierliche Sensibilisierung gegen das Infraroth erzielt wird; bei steigender Concentration des Farbstoffbades tritt die Blauwirkung des Bromsilbers in den Hintergrund und ein kräftiges Maximum kommt bei b zum Vorschein.

Bei Verdünnungen von 40:200 erhält man, wenn genügend lange belichtet wird, ein breites Band von A bis $D\,^1/_2\,E$, von da ab bis zum Maximum des Bromsilbers verläuft dasselbe und wirkt noch immer, wenn auch schwächer; bei 80:200 bleibt nur dieses Band übrig und ist die Allgemeinempfindlichkeit der Platte so stark herabgedrückt, dass das Bromsilbermaximum erst bei langer Belichtung zur Geltung kommt, während sich das Sensibilisierungsband rasch und kräftig bemerkbar macht.

Von weiteren Polyazofarbstoffen wurden untersucht: Chicagoblau (Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrication) erfordert eine Concentration von 40 cm^3 Farbstofflösung (1:500) auf 200 cm^3 Wasser; es tritt ein breites Band, von a bis $D\,^1/_2\,E$ (bei längerer Belichtung) reichend, mit einem Maximum zwischen C und D auf. Die Allgemeinempfindlichkeit ist stark gedrückt.

Zambesiblau (von derselben Firma) verhält sich ähnlich, lässt aber zwei verschwommene und undeutliche Maxima erkennen.

Taboraschwarz sensibilisiert in Verdünnungen von 10 cm^3 der Lösung 1:500 auf 100 cm^3 von B bis $E\,^1/_2\,F$, die Wirkung ist bei Verdünnungen von 20:200 eine schwache, bei grösserer Concentration tritt ein undeutliches Maximum hervor. Dieser Farbstoff ist ebenso wie das Nianzaschwarz von geringer Wirkung und drückt die Empfindlichkeit der Platten sehr stark.

Als brauchbare Sensibilisatoren haben sich auch die Farbstoffe der Congogruppe erwiesen. Congorubin der «Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrication» wirkt in Verdünnungen von 20 cm^3 der Lösung 1:500 auf 200 cm^3 Wasser kräftig. Man erhält ein Band, von $B\,^1/_2\,C$ bis über D reichend, mit einem Maximum bei $C\,^1/_2\,D$.

Die Blauwirkung ist dabei sehr stark gedrückt und kommt erst bei längerer Belichtung zur Geltung.

Die beste Vorschrift zur Herstellung einer Sensibilisierungsflüssigkeit mit diesem Farbstoffe ist folgende:

20 cm^3 Lösung von Congorubin (1:500)
200 cm^3 Silbernitratlösung (1:2000).

Schliesslich wurden Cressylviolett und ein neuer Disazofarbstoff aus Diamidophenylazimidobenzol untersucht.

Cressylviolett wirkt auf Collodiumemulsionsplatten sowohl in Concentrationen 1:200 als auch in stärkeren Lösungen sensibilisierend. Es tritt bei längerer Belichtung ein fast continuierliches Band, von *b* bis ins Violett reichend, auf, in welchem sich ein Maximum bei $C\,{}^1/_2\,D$ und ein solches zwischen *D* und *E* kaum constatieren lässt.

Der von Meister, Lucius und Brünning in Höchst a. M. in den Handel gebrachte Disazofarbstoff, D. R. P. Nr. 86225, wirkt ähnlich wie bei Bromsilbergelatineplatten, nur ist die Wirkung eine weitaus schwächere. Man erhält ein Band, von *a* bis $C\,{}^3/_4\,D$ reichend, mit einem selbst bei Concentrationen von 40 cm^3:200 ziemlich undeutlichen Maximum bei $C\,{}^1/_2\,D$.

Die Oxaminfarbstoffe als optische Sensibilisatoren.

Von

E. Valenta.

(Photographische Correspondenz, 1898, pag. 198.)

Die von der Firma «Farbwerke Friedrichsfeld» (Dr. Paul Remy in Mannheim) in den Handel gebrachten Oxaminfarbstoffe erwiesen sich fast sämmtliche als optische Sensibilisatoren für Bromsilbergelatinetrockenplatten.

Einzelne von ihnen gaben sehr gute Resultate und dürften die heute gebräuchlichen Rothsensibilisatoren bezüglich Reinheit und Empfindlichkeit der Platten übertreffen.

Diese Farbstoffe vertragen, ohne zersetzt zu werden, Zusätze von Ammoniak.

Es wurden Versuche angestellt mit folgenden Oxaminfarbstoffen: Oxaminroth *MF* gab zwei Bänder, eines bei $C\,^3/_4\,D$, das andere von D bis über $D\,^3/_4\,E$ reichend. Oxaminroth *B*, breites Band von C bis über D reichend, mit einem Maximum bei D kräftig. Oxaminscharlach *B*, sehr kräftiges Band von $C\,^4/_5\,D$ bis C, Maximum bei $D\,^1/_2\,E$. Oxaminorange *G* ergab ein schwaches Band von $C\,^3/_4\,D$ bis $b\,^1/_4\,F$, Maximum bei $D\,^2/_3\,E$. Oxaminblau *MD*, schwaches Band bei $D\,^1/_2\,E$. Oxaminblau *BT*, schwaches Band. Oxaminblau *BT*, schwaches Band, von $C\,^1/_4\,D$ bis $D\,^3/_4\,E$ reichend. Oxaminblau *BB*, kräftiges Band von C bis $D\,^1/_2\,E$, Maximum C bis D. Oxaminheliotrop *B*, Band von $C\,^1/_2\,D$ bis $D\,^1/_4\,E$. Oxaminviolett *GRF*, schwach ausgeprägtes Band bei $C\,^2/_3\,D$. Oxaminviolett *MD*, zwei schwache Bänder bei $D\,^1/_3\,E$ und $C\,^1/_2\,D$. Oxaminviolett *BBR*, zwei Bänder von $C\,^1/_4\,D$ bis D und von $D\,^1/_4\,E$ bis $D\,^2/_3\,E$ reichend; Maximum bei $C\,^3/_4\,D$ und $D\,^3/_4\,E$. Oxaminviolett *GR* ist ein sehr kräftiger Sensibilisator, welcher ein Band von D bis E reichend gibt, das ein Maximum bei D aufweist. Oxaminschwarz *M*, schwaches Band von $C\,^1/_4\,D$ bis D. Oxaminschwarz *MD*, ziemlich kräftiges Band von C bis $D\,^1/_2\,E$, Maximum $C\,^1/_2\,D$. Oxaminschwarz *MB*, Band von $C\,^1/_3\,D$ bis $D\,^1/_2\,E$ reichend. Oxaminschwarz *BR*, zwei Maxima bei $C\,^2/_3\,D$ und $D\,^1/_3\,E$. Das sehr kräftige Band reicht bei längerer Belichtung von C bis E.

Versuche mit Farbensensibilisatoren bei Bromsilber-Gelatineplatten.

Von

Paul Ruh.

(Photographische Correspondenz, 1898, pag. 243.)

Über Anregung des Herrn Regierungsrathes Dr. J. M. Eder untersuchte ich verschiedene Farbensensibilisatoren mit besonderer Berücksichtigung der relativen Empfindlichkeit des Sensibilisierungsbandes im weniger brechbaren Theile des Spectrums. Dabei wurden grössere Reihen von Experimenten angestellt, um für die einzelnen Farbstoffe die möglichst günstigsten und gleichmässig wirkenden Arbeitsvorschriften zu ermitteln.

Den Ausgangspunkt bildete die Sensibilisierung von Bromsilbergelatineplatten mit Erythrosin, bezogen von Schuchardt, welche theils mit, theils ohne Ammoniakvorbad versucht wurde.

Erythrosin (Tetrajodfluoresceïnnatrium)

wirkt in rein wässeriger Lösung schwächer als bei Zusatz von Ammoniak; am günstigsten jedoch mit Ammoniakvorbad mit folgenden Concentrationen:

Vorbad:

Wasser	100 cm^3
Ammoniak	2 cm^3

Darin werden die Platten während 2 Minuten gebadet und dann in das

Farbstoffbad

Wasser	100 cm^3
Ammoniak	2 cm^3
Erythrosinlösung 1:500	6 cm^3

während 2 Minuten gebracht. Dann wird im Finstern getrocknet. Das Vorbad wirkt sehr günstig ein und steigert die Empfindlichkeit bedeutend. Der Ammoniakzusatz von 2 cm^3 auf je 100 cm^3 Wasser ist als Maximum anzusehen; darüber hinaus entsteht häufig Schleier.

Die nach obigem Recepte hergestellten Platten zeigen hohe Empfindlichkeit und ein breites und intensives Sensibilisierungsband von D bis in das Grün ($D\,{}^3/_4\,E$); dasselbe ist breiter und besser gegen

Blau anschliessend, als bei anderen Arten der Sensibilisierung. Derartige Erythrosinplatten wurden als Normalplatte für die vergleichenden Spectrumphotographien mit den folgenden Farbstoffen benützt. Ein gesteigerter Zusatz von Erythrosin ist nicht zu empfehlen, da die Gelbempfindlichkeit bis zu einer gewissen Grenze zwar dieselbe bleibt, das Sensibilisierungsband im Gelbgrün jedoch schmäler wird, da die allzugrossen Farbstoffmengen in der Schicht den Zutritt von Licht entsprechend ihrer Absorption hindern und sogenannte «Schirmwirkung» veranlassen.

Bei Überladung mit Farbstofflösung wird die Gesammtempfindlichkeit namhaft herabgesetzt. Zusatz von Silbernitrat zum Farbbade wirkt nicht günstig, da bei diesem Arbeitsvorgange die Klarheit beeinträchtigt wird.

Eine nach dem gleichen Recepte in Eosinlösung (Tetrabromfluoresceïnkalium) hergestellte Eosinplatte zeigte sich im gelbgrünen Bezirke 4 mal unempfindlicher als die Erythrosinplatte. Auch war das Sensibilisierungsband schmäler und schroff ansteigend.

Günstiger wirksam als gewöhnliches Eosin erwiesen sich Aethyleosin (Kalisalz des Tetrabromfluoresceïnaethyläthers) und Methyleosin (Kalisalz des Tetrabromfluoresceïnmethyläthers), bezogen von Monnet & Co., die ein breiteres Band und ein weniger schroffes Maximum zeigten.

Auch ist die Empfindlichkeit der beiden letztgenannten Farbstoffe eine höhere als die des gewöhnlichen Eosins. Da das Sensibilisierungsmaximum dieser Farbstoffe annähernd an derselben Stelle liegt, wie beim gewöhnlichen Eosin (oder nur unbedeutend weiter gegen Gelb zu), so empfiehlt es sich, für eventuelle praktische Arbeiten das Eosin durch Aethyl- oder Methyleosin zu ersetzen.

Rose bengale (Tetrajodtetrachlorfluoresceïnkalium).

Die günstigste Concentration bei diesem Farbstoffe (bezogen von der Badischen Anilin- und Sodafabrik) ist folgende: 2 *cm*³ einer Rose bengale-Lösung 1:500 auf je 100 *cm*³ Wasser. Ein Vorbad mit 2% Ammoniakgehalt sowie ein Zusatz von 2% Ammoniak zum Farbstoffbade wirkt günstig und hat die Verbreiterung des Sensibilisierungsbandes zur Folge; dasselbe erstreckt sich selbst bei kürzester Belichtungszeit von Gelbgrün bis über *D* in das Orange. Die Allgemeinempfindlichkeit derartiger Platten wird durch zu hohen Farbstoffzusatz herabgedrückt, erreicht aber auch im günstigsten Falle nie jene des Erythrosins.

Octojodfluoresceïn.

Das Octojodfluoresceïn zeigt ein ebenso schmales Band wie das Eosin, ist jedoch empfindlicher als letzteres. Am vortheilhaftesten wirkt ein Zusatz von 2 *cm*³ der Lösung 1:500 auf je 100 *cm*³ Wasser nebst 2% Ammoniak und zwar ist hier kein Vorbad anzuwenden. Erst bei einem Farbstoffzusatze von 12 *cm*³ der Vorrathslösung 1:500 wirkte das Vorbad verbreiternd auf das Sensibilisierungsbad ein, ohne es jedoch zur Breite des Bandes bei erstgenanntem Farbstoffzusatz zu bringen.

Phloxin (Alkalizusatz des Tetrabromdichlorfluoresceïns).

Phloxin (bezogen von der Badischen Anilin- und Sodafabrik) gibt doppelt so unempfindliche Bromsilbergelatineplatten als Rose bengale und 4 fach unempfindlichere als Erythrosin. Die Lage des Sensibilisierungsbandes ist fast ganz dieselbe wie bei Eosin (nur ein wenig gegen Gelb gerückt). Am besten wirkt ein Zusatz von 6 *cm*³ Phloxinlösung 1:500 auf je 100 *cm*³ Wasser und 2 *cm*³ Ammoniak. Ein 20%iges Ammoniakvorbad wirkt günstig.

Das Sensibilisierungsbad der Phloxinplatten ist schmal und es sinkt die Empfindlichkeit schon bei einem Zusatze von 12 *cm*³ Farbstofflösung 1:500 beträchtlich.

Bromnaphtofluoresceïn.

Das Sensibilisierungsband dieses Farbstoffes (bezogen von Bayer & Co. in Elberfeld) ist noch schmäler als das des Phloxins. Steigender Farbstoffgehalt des Sensibilisierungsbades macht das Band zwar breiter und intensiver, doch ist dasselbe selbst bei dem günstigsten Farbstoffzusatze von 12 cm^3 der Lösung 1:500 auf je 100 cm^3 Wasser und 2% Ammoniak nicht befriedigend.

Naphtofluoresceïn.

Ein guter Sensibilisator ist das Naphtofluoresceïn (bezogen von Bayer & Co. in Elberfeld), dessen Sensibilisierungsband drei Maxima aufweist und zwar liegt das stärkste Maximum bei *D*, während die beiden schwächeren Maxima im Orange und gegen Roth zu liegen. Das Band wächst mit steigendem Farbstoffgehalt des Sensibilisierungsbades in Bezug auf Breite und Intensität und es ergab sich als bestes Recept das folgende:

Vorbad:

Wasser	100 cm^3
Ammoniak	2 cm^3

Man badet darin die Trockenplatte durch 2 Minuten, lässt hierauf gut abtropfen und bringt dieselbe ins

Farbstoffbad:

Wasser	100 cm^3
Ammoniak	2 cm^3
Naphtofluoresceïnlösung 1:500	12 cm^3

Die Platte wird 2 Minuten darin belassen und hierauf getrocknet. Bei Überladung mit Farbstoffzusatz (zum Beispiel 24 cm^3 Farbstofflösung auf 100 cm^3 Wasser) leidet das Band in Bezug auf Breite. Die Blauwirkung ist nicht so stark herabgedrückt wie bei Rose bengale oder Erythrosin, so dass sich bei der Photographie farbiger Objecte mit viel Blau die Anwendung einer dunkleren Gelbscheibe empfehlen dürfte.

Cyanosin (Alkalisalz des Tetrabromdichlorfluoresceïnmethyläthers).

Das Sensibilisierungsband dieses Farbstoffes (bezogen von Monnet & Co. in Lyon) ist ziemlich gut, doch ist es nicht so breit als das vorige. Das beste Recept lautet:

Vorbad:

Wasser	100 cm^3
Ammoniak	2 cm^3

Farbstoffbad:

Wasser	100 cm^3
Ammoniak	2 cm^3
Cyanosinlösung	12 cm^3

Dibromnitrofluoresceïn und Tetranitrofluoresceïn

sind als Sensibilisatoren sehr minderwertig und nicht empfehlenswert, da sie, abgesehen von der grossen Unempfindlichkeit, nur ein sehr schmales Band geben.

Monochlorfluoresceïn, Fluoresceïn, Benzylfluoresceïn.

Monochlorofluoresceïn ertheilt den Bromsilbergelatineplatten eine continuierliche Verlängerung des Empfindlichkeitsmaximums im Blau gegen Grün; die Platten sind jedoch sehr unempfindlich. Bei längster Belichtung (30 Secunden) zeigte sich bei *D* noch ein kleines Maximum. Ebenso ungenügend wirksam ist das Fluoresceïn für Bromsilbergelatinetrockenplatten; etwas empfindlicher als dieses das Benzylfluoresceïn, welche beide sehr schmale Bänder geben und daher als Sensibilisatoren für die Praxis kaum in Betracht kommen.

Acridingelb (Chlorhydrat des Diamidodimethylacridins).

Die Wirkung des Acridingelb (bezogen von Leonhardt in Mühlheim, Hessen) zeigt sich als eine continuierliche Fortsetzung des Blaubandes gegen *D* hin. Um aber einen namhaften Erfolg zu erzielen, ist man gezwungen, 30—50 cm^3 einer alkoholischen, heiss gesättigten Farbstofflösung auf je 100 cm^3 Wasser zuzusetzen. Dabei tritt der Übelstand auf, dass die photographische Platte ziemlich intensiv gelb gefärbt wird und nach dem Fixieren die Gelatine erst wieder mit Alkohol entfärbt werden muss. Ammoniakhältiges Vorbad oder Zusatz von Ammoniak zum Farbbade ist zu vermeiden, da Zersetzung des Farbstoffes eintritt.

Als günstigstes Recept für das Farbbad ist zu erwähnen:

Wasser . . . . 100 cm^3
Alkoholische, heiss gesättigte Acridingelblösung . . 30 cm^3

Dauer der Einwirkung 2 Minuten.

Chrysanilin (Nitrat des Diamidophenylacridins).

Die Wirkung des Chrysanilins (bezogen von Schuchardt in Görlitz) ist ähnlich jener des Acridingelb. Sie besteht in der continuierlichen Verlängerung des Empfindlichkeitsmaximums im Blau gegen das Gelb.

Chrysanilin gibt unempfindlichere Badeplatten als das Acridingelb, färbt jedoch die Gelatine der Bromsilbertrockenplatten nicht so stark als dieses. Zur Sensibilisierung benützt man eine warm gesättigte alkoholische Lösung von Chrysanilin, von der man je 2 cm^3 auf je 100 cm^3 Wasser zusetzt. Ein stärkerer Zusatz der Farbstofflösung bewirkt zwar eine unscheinbare Verbreiterung des Sensibilisierungsbandes, doch wird die Gesammtempfindlichkeit bedeutend herabgesetzt. Ammoniakzusatz wirkt nachtheilig.

Chinolinroth.

Die Lage des Sensibilisierungsbandes ist ähnlich dem Rose bengale, jedoch zeigt letzteres eine intensivere Sensibilisierung im Orangegelb. Als bestes Recept ist anzusehen:

Kein Vorbad; Farbstoffbad:
Wasser . . . . 100 cm^3
Chinolinrothlösung 1:500 . . . 1—2 cm^3

Höherer Farbstoffzusatz drückt die Allgemeinempfindlichkeit herab und hat auf die Verbreiterung des Sensibilisierungsbandes keinerlei Einfluss. Die Empfindlichkeit der sensibilisierten Stelle im Gelbgrün ist viermal geringer als die des Erythrosins.

Nigrosin *B*.

Für Nigrosin *B* (bezogen von Bayer & Co.) zeigte sich als beste Variante des Eckhardt'schen Receptes (vergl. pag. 105 dieser Abhandlungen) diejenige, bei welcher der Alkohol als Nachbad entfällt und einem Vorbade, sowie auch dem eigentlichen Sensibilisierungsbade direct zugesetzt wird. Die Empfindlichkeit bei *D* wurde wesentlich gesteigert, so dass nicht nur das Maximum im Roth (*a*), sondern auch die Maxima vor und hinter *D* zur vollen Geltung gelangten. Die Receptur lautet:

Vorbad:

Wasser . . . . 80 cm^3
Aethylalkohol . . . . 20 cm^3
Ammoniak . . . . 2 cm^3

Die Dauer des Vorbades für Bromsilbergelatineplatten beträgt 2 Minuten. Die Platte wird dann in das Farbbad gebracht und durch 4 Minuten darinnen belassen.

Farbstoffbad:

Wasser . . . . 70 cm^3
Aethylalkohol . . . . 20 cm^3
Ammoniak . . . . 1 cm^3
Nigrosinlösung 1:500 . . . . . 10 cm^3

Zu kurzes Belassen der Platten in diesem Farbbade führt zu Schleiern und Auftrocknungsstreifen. Bei Steigerung des Alkoholzusatzes wird das Maximum *a* immer intensiver, wogegen das Maximum vor *D* herabgedrückt wird; bei obigem Recepte erscheinen beide Maxima gleich stark. Ersatz des Aethylalkohols durch Methylalkohol ist nicht empfehlenswert, da die Empfindlichkeit der Platte ungünstig beeinflusst wird.

Mit diesem ist die Reihe der von mir untersuchten Farbstoffe geschlossen, über deren Verhalten an der sensibilisierten Stelle der photographischen Platte nachfolgende Tabelle genauere Übersicht gibt. Es sei nur noch erwähnt, dass bei sämmtlichen dieser Farbstoffe die Schicht der Platte weder vor, noch während der Sensibilisierung mit den Fingern berührt werden darf, da sonst unfehlbar Flecke entstehen.

Farbstoff	Lage des Sensibilisierungsbandes		Erzielung einer mittleren Intensität (Deckkraft) in Secunden	Relative Empfindlichkeit an der Stelle der Sensibilisierung auf Erythrosin = 1 bezogen
	von	bis		
Erythrosin	D	$D\,^3/_4\,E$	1	1
Eosin	$D\,^1/_2\,E$	E	4	$^1/_4$
Rose bengale	$C\,^3/_4\,D$	$D\,^1/_2\,E$	2	$^1/_2$
Octojodfluoresceïn	D	$D\,^1/_2\,E$	4	$^1/_4$
Phloxin	$D\,^1/_2\,E$	$D\,^4/_5\,E$	4	$^1/_4$
Bromnaphtofluoresceïn	D	$D\,^1/_3\,E$	6—7	$^1/_6$—$^1/_7$
Naphtofluoresceïn	B		2	$^1/_2$
	$C\,^1/_3\,D$	D		
	$D\,^1/_5\,E$	$D\,^3/_5\,E$		

Farbstoff	Lage des Sensibilisierungsbandes		Erzielung einer mittleren Intensität (Deckkraft) in Secunden	Relative Empfindlichkeit an der Stelle der Sensibilisierung auf Erythrosin = 1 bezogen
	von	bis		
Dibromnitrofluoresceïn	$D\,{}^2/_5\,E$	$D\,{}^4/_5\,E$	7	$^1/_7$
Cyanosin	D	$D\,{}^1/_2\,E$	4	$^1/_4$
Methyleosin	$D\,{}^1/_5\,E$	$D\,{}^4/_5\,E$	2	$^1/_2$
Aethyleosin	$D\,{}^1/_5\,E$	$D\,{}^4/_5\,E$	2	$^1/_2$
Monochlorfluoresceïn	Blau $D\,{}^1/_4\,E$	$D\,{}^1/_4\,E$ / $D\,{}^3/_4\,E$	15	$^1/_{15}$
Acridingelb	b	G	7	$^1/_7$
Chrysanilin	Blau $C\,{}^2/_3\,D$	F	7—8	$^1/_8$—$^1/_9$
Chinolinroth	Blau $C\,{}^2/_3\,D$	$D\,{}^1/_2\,E$	4	$^1/_4$
Nigrosin B	a / $C\,{}^1/_3\,D$ / D	B / D / $D\,{}^1/_2\,E$	60	$^1/_{60}$
Benzylfluoresceïn	$D\,{}^2/_3\,E$	$E\,{}^2/_5\,F$	mehr als 15	weniger als $^1/_{15}$
Fluoresceïn	$D\,{}^1/_5\,E$	$D\,{}^4/_5\,E$	mehr als 15	weniger als $^1/_{15}$
Tetranitrofluoresceïn	D	$D\,{}^2/_3\,E$	mehr als 15	weniger als $^1/_{15}$

Die Prüfung der Farbenempfindlichkeit der verschiedenen Platten geschah mittelst des kleinen Steinheil'schen Spectrographen à vision directe unter Anwendung einer constanten Leuchtgasflamme (Argandbrenner) mit vorgeschalteter Bunsen'scher Leuchtgasflamme, in welche kochsalzhältiger Asbest gebracht war, damit sich die gelbe Natriumlinie (D) als Normallinie mitphotographierte. Die verschiedenen Belichtungszeiten, welche zur Erzielung desselben Effectes auf den mit den verschiedenen Farbstoffen sensibilisierten Bromsilbergelatinetrockenplatten erforderlich waren, gaben ein genaues Mass der relativen Empfindlichkeit der sensibilisierten Platten.

Über neue optische Sensibilisatoren für Bromsilber.

Von

E. Valenta.

(Photographische Correspondenz, 1898, pag. 314.)

Anschliessend an meine Publication auf pag. 117 dieser Abhandlungen theile ich im Folgenden jene Sensibilisierungsvorschriften mit, welche mir die besten Resultate bei Verwendung von Oxaminfarbstoffen ergaben.

Unter den auf pag. 117 dieser Abhandlungen angeführten Farbstoffen der Oxamingruppe erscheinen die Farbstoffe Oxaminroth *B*, Oxaminscharlach *B* und Oxaminschwarz *BR* besonders geeignet. Es empfiehlt sich, bei ihrer Anwendung ein alkoholhaltiges Vorbad, bestehend aus

Wasser	800 cm^3
Alkohol	200 cm^3
Ammoniak	20 cm^3

während 2 Minuten auf die Bromsilbergelatineplatten wirken zu lassen, worauf dieselben in das eigentliche Farbstoffbad gebracht werden, welches aus

Wasser	700 cm^3
Alkohol	200 cm^3
Ammoniak	10 cm^3

und den folgenden Farbstoffmengen (in cm^3 der Lösung 1:500) besteht: Oxaminroth *B* 50 cm^3, respective Oxaminscharlach *B* 150 cm^3, respective Oxaminschwarz 80 cm^3.

Die Platte verbleibt 4 Minuten im Bade und dieses soll während dieser Zeit fortwährend bewegt werden. Dann wird sie herausgenommen, in einem zweiten ebensolchen Bade abgespült und zum Trocknen hingestellt.

Es ist selbstverständlich, dass diese Arbeit völlig im Finstern vorgenommen werden muss und bei derselben auch die Verwendung von rothem Lichte ausgeschlossen ist, da selbst bei Oxaminroth *B* die Sensibilisierung bis *C* reicht, also die orangerothen Strahlen zur Wirkung gelangen.

Im Nachstehenden gebe ich eine Besprechung der Wirkung einer Anzahl weiters von mir untersuchter Farbstoffe verschiedener Provenienz, welche Farbstoffe der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt von den betreffenden Firmen in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt wurden. Ich will mit zwei Farbstoffen beginnen, welche besonders brauchbare Resultate ergaben.

Es ist dies in erster Linie ein Farbstoff der Farbwerke vormals F. Bayer in Elberfeld, das Diazoschwarz *BHN*.

Dasselbe gibt unter Verwendung des obigen Ammoniakvorbades und 50 cm^3 Farbstofflösung 1:500 auf 700 cm^3 Wasser, 200 cm^3 Alkohol und 10 cm^3 Ammoniak als Farbstoffbad unter Einhaltung des vorher geschilderten Vorganges Platten, welche ein sehr kräftiges Band von *B* bis $D\,^1/_4\,E$ liefern, dessen Maximum bei $C\,^1/_3\,D$ liegt. Ein Vergleich mit Nigrosin *B*[1]) derselben Fabrik, welches sich bei Versuchen an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt so gut als Rothsensibilisator bewährt hat, ergab, dass Diazoschwarz *BHN* 4 mal so empfindlich im Roth ist, als dieser Farbstoff.

Noch grössere Empfindlichkeit bei grosser Kraft der Sensibilisierung erreicht man mit dem von derselben Firma in den Handel gebrachten Benzonitrolbraun.

Dieser Farbstoff, in gleicher Weise wie das Diazoschwarz zur Präparation von Trockenplatten verwendet, gibt ein breites Sensibilisierungsband von $C\,^1/_2\,D$ bis über *E* mit dem Maximum $D\,^1/_2\,E$. Es reicht nicht so weit in den rothen Theil des Spectrums hinüber als dies beim Diazoschwarz und beim Nigrosin der Fall ist, aber genügend weit für Aufnahmen von Gemälden, indem es für die orangerothen und gelben Strahlen relativ sehr empfindlich ist (6 mal so empfindlich als Nigrosin).

An diese beiden Farbstoffe, von welchen das Diazoschwarz *BHN* gewiss den brauchbarsten, bis heute bekannten Rothsensibilisator darstellt, schliesse ich die übrigen untersuchten Farbstoffe nach den Firmen, welche dieselben erzeugen, geordnet, an. Es sind darunter Farbstoffe, welche die Beachtung in hohem Grade verdienen und deren Anwendung insbesondere bei Spectralaufnahmen sich sehr nützlich erweisen dürfte.

Farbstoffe von Dahl in Barmen.

Alkalidunkelbraun. Band von *C* bis *D* reichend mit einem Maximum $C\,^1/_2\,D$.

Alkalirothbraun *GR*. Band von *C* bis *E* reichend, Maximum bei *D* kräftig. Beste Concentration 4 cm^3 der Lösung 1:500 auf 100 cm^3 Wasser und 2 cm^3 Ammoniak.

Alkaligranat gibt ein kräftiges Band, von *B* bis *E* reichend, mit einem Maximum bei *D*. Beste Concentration 10 cm^3 der Lösung 1:500 auf 100 cm^3 Wasser und 2 cm^3 Ammoniak.

Alkalidunkelbraun *V* zeigt zwei Maxima, bei $C\,^1/_2\,D$ und $D\,^1/_2\,E$, und gibt eine ziemlich kräftige Wirkung zwischen *C* und *D*.

Farbstoffe von Meister, Lucius und Brünning in Höchst a. M.

Dianilschwarz *G* gibt ein kräftiges Band, von $C\,^1/_4\,D$ bis $D\,^3/_4\,E$ reichend, mit einem Maximum, bei *D* liegend. Die beste Concentration ist 3 cm^3 der Lösung 1:500 auf 100 cm^3 Wasser und 2 cm^3 Ammoniak. Ein Ammoniakvorbad wirkt günstig.

Dianilschwarz *R* gibt bei längerer Belichtung ein kräftiges Band, von *C* bis *E* reichend, welches zwei Maxima, eines bei $C\,^3/_4\,D$ und ein zweites, verwaschenes, nach *D*, erkennen lässt. Bei Verwendung der eingangs beschriebenen Methode mit Vorbad unter Anwendung von 5 cm^3 Farbstofflösung auf je 100 cm^3 Farbbad erhält man Platten, welche jene mit Nigrosinpräparation bezüglich Empfindlichkeit im Roth 4 mal übertreffen.

Dianilblau *B*, zwei schwache Bänder bei $C\,^2/_3\,D$ und $D\,^1/_3\,E$.

Dianilblau 2 *R* wirkt schwach. Band von $C\,^1/_4\,D$ bis $C\,^3/_4\,D$, Maximum $C\,^1/_2\,D$.

Noch ein schmäleres Band gibt Dianilblau *R*.

Sehr schwache Sensibilisierungsbänder gaben die Farbstoffe: Chromotrop *SB*, Maximum bei $D\,^2/_3\,E$; Chromotrop 6 *B* und Janusbraun, Maximum bei $E\,^1/_4\,D$ bis $D\,^1/_4\,E$; Janusblau, Maximum bei $B\,^3/_4\,C$ bis *D*, während Janusgrün verschleiernd wirkte.

---

[1]) Vergl. P. Ruh: «Versuche mit Farbensensibilisatoren», pag. 118 dieser Abhandlungen.

Farbstoffe von Kalle in Bieberich a. Rh.

Die Naphtylaminblau erwiesen sich als kräftige Sensibilisatoren für die rothen und orangegelben Strahlen von *B* bis über *D* und zwar geben Naphtylaminblau 2*B* und *B* ein kräftiges Band, von *C* bis *D* reichend, Naphtylaminblau 5*B* ein sehr kräftiges Band, von $B\,{}^1/_2\,C$ bis $C\,{}^4/_5\,D$ reichend (Maximum $C\,{}^1/_3\,D$) und ein ebensolches von $D\,{}^1/_5\,E$ bis $D\,{}^4/_5\,E$ (Maximum $D\,{}^1/_2\,E$). Naphtylaminblau 3*R*, Band von *C* bis *D* (Maximum $C\,{}^1/_2\,D$). Die beste Concentration ist bei diesen Farbstoffen 6 cm^3 der Lösung 1:500 auf 100 cm^3 Wasser und 2 cm^3 Ammoniak. Vorbad mit 2%igem Ammoniak wirkt günstig.

Tolanroth sensibilisiert $D\,{}^1/_4\,C$ bis $D\,{}^3/_4\,E$. Die Wirkung ist eine schwache; dieser Farbstoff gibt in wässeriger Lösung selbst in ziemlich starker Verdünnung kräftige Absorptionsbande. Die Absorption reicht von *D* bis ins Violett; derselbe würde sich also vortheilhaft zur Herstellung von Farbenfiltern verwenden lassen.

Walkblau gibt zwar bei grösserer Concentration (5—10 cm^3 der Lösung 1:500 auf 100 cm^3 Wasser und 2 cm^3 Ammoniak) ein kräftiges Band von $C\,{}^1/_2\,D$ bis *D* (Maximum $C\,{}^2/_3\,D$), bewirkt aber Schleierbildung.

Farbstoffe der «The Clayton Anilin Comp. Limited».

Curcupheningelb, Chlorophenin *OR*, Rosophenin 4*B* und Nitrophenin ergaben schwache Sensibilisierungsbänder; am kräftigsten wirkte Rosophenin 4*B*, welches zwei Bänder, ein kräftigeres, von *D* bis *E* reichend (Maximum $D\,{}^1/_2\,E$) und ein schwächeres, erst bei längerer Belichtung auftretendes Band von *D* bis $D\,{}^1/_3\,C$ mit dem Maximum bei *D* aufweist.

Farbstoffe der Farbwerke Leopold Cassella in Frankfurt a. M.

Diaminreinblau *FF* gibt ein schwaches Band von $B\,{}^3/_4\,C$ bis $D\,{}^3/_4\,E$.

Diamineralblau wirkt kräftig, Bänder von $C\,{}^1/_5\,D$ bis *D* und vor *D* bis $D\,{}^1/_2\,E$.

Diamintiefschwarz *Cr*[1]) gibt zwei Bänder, $B\,{}^1/_2\,C$ bis *D* und bei $D\,{}^1/_2\,E$; das letztere ist schwach und tritt erst bei längerer Belichtung hervor. Wirkt kräftig.

Die Farbstoffe Diamingelb und Diaminrosa wirken fast gar nicht, ebenso gibt Diaminorange erst bei längerer Belichtung die Andeutung eines Maximums bei *D*.

Cyanol extra gibt in Verdünnung von 1 cm^3 (1:500) auf 100 cm^3 Wasser, 2 cm^3 Ammoniak und 0·5 cm^3 Silbernitratlösung (1:1000) ein schmales, schwaches Band bei *D* gegen *a*, ferner ein breites, schwaches Band bei $B\,{}^1/_2\,C$ und ein Band bei $D\,{}^1/_3\,E$.

Neuphosphin *G* gibt selbst in ziemlich starken Concentrationen nur ein schwaches Band zwischen *D* und *E*.

Lanacylblau *BB* und Lanacylviolett, schmales Band bei *B*, breiteres bei *C* (Concentration 1—2 cm^3 Farbstofflösung 1:500, 100 cm^3 Wasser, 2 cm^3 Ammoniak).

Von einer grösseren Anzahl neuerer Theerfarbstoffe, deren Erzeugung von den «Badischen Anilin- und Sodafabriken» betrieben wird, erwiesen sich als fähig die Bromsilbergelatineplatten zu sensibilisieren:

Irisblau, nach Schultz[2]) das Ammoniaksalz von Tetrabromresorufin, gibt zwei schmale aber kräftige Bänder bei *C* und bei $C\,{}^1/_3\,D$.

---

[1]) Ist ein Triazofarbstoff der Diaminschwarz-Gruppe. Die Farbstoffe dieser Gruppe sind zumeist Sensibilisatoren. Concentration: 2 cm^3 Farbstofflösung 1:500, 2 cm^3 Ammoniak und 2%iges Ammoniakvorbad.

[2]) «Tabellarische Übersicht der im Handel sich befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe», Berlin 1897.

Anthracenblau *SW. X* gibt in Concentrationen von 2—4 *cm*³ auf 100 *cm*³ Wasser und 1 *cm*³ Ammoniak bei längerer Belichtung schwache continuierliche Wirkung bis über *B* hinausreichend.

Wolldruckblau gibt ein schmales Band von *C* bis $D\,{}^2/_3\,E$. Maximum $C\,{}^1/_3\,E$.

Anthracenblau *WGG* in Teigform, 6 *cm*³ der Lösung (2·5 : 500), 2 *cm*³ Ammoniak, kräftiges Band, von $B\,{}^1/_2\,C$ bis über *D* reichend.

Naphtylblau 2*B* (Product aus *o*-Amidodiphensäure) ergab ein schwaches Band zwischen *D* und *E* (Maximum $D\,{}^1/_2\,E$).

Alizarinschwarz. Schwaches Band zwischen *C* und *D*, Maximum $C\,{}^1/_2\,D$; das Blau wird bei Concentrationen von 10 *cm*³ auf 100 *cm*³ Wasser und 2 *cm*³ Ammoniak schon stark gedrückt; grössere Concentration bewirkt Schleierbildung.

Baumwollenschwarz *B* gibt selbst bei geringer Concentration kräftige Wirkungen; bei 3 bis 4 *cm*³ auf 100 *cm*³ Wasser und 2 *cm*³ Ammoniak erhält man ein kräftiges Band von *B* bis $C\,{}^3/_4\,D$, Maximum $C\,{}^1/_3\,D$. Ein Ammoniakvorbad wirkt günstig.

Diazoschwarz 3*B* ist ein Benzidinfarbstoff; es wirkt bereits in Verdünnungen von 0·5 *cm*³ auf 100 *cm*³ Wasser und 2 *cm*³ Ammoniak als kräftiger Sensibilisator. Die Wirkung reicht von *B* bis $D\,{}^3/_4\,E$ (bei längerer Belichtung), Maximum $C\,{}^1/_3\,D$.

Palatinschwarz 4*B* wirkt als Sensibilisator für die rothen Strahlen des Spectrums; es gibt bei längerer Belichtung ein kräftiges Band, von *A* bis *D* reichend (Maximas bei *a* und *B*).

Farbstoffe der Farbwerke vormals Fr. Bayer in Elberfeld.

Azogrenadin; schwaches Band von $D\,{}^1/_4\,E$ bis $D\,{}^3/_4\,E$; Maximum $D\,{}^1/_2\,E$.

Doppelponceau *R*, 2*R* und 3*R* geben sehr schwache Bänder von $C\,{}^3/_4\,D$ bis $D\,{}^1/_2\,E$, Maximum $D\,{}^1/_3\,E$.

Delphinblau (nach Schultz ein Product aus Gallocyaninchlorhydrat mit Anilin) wirkt sehr schwach sensibilisierend und gibt ein Band von *C* bis $C\,{}^3/_4\,D$, Maximum $C\,{}^1/_2\,D$.

Sulfosäureblau gibt zwei Bänder, eines von $D\,{}^1/_4\,E$ bis $D\,{}^3/_4\,E$ und ein sehr schmales mit dem Maximum $D\,{}^1/_2\,C$.

Die Alizarinfarbstoffe: Alizarinviridin und Alizarincyaningrün *E* wirken sensibilisierend für die rothen Lichtstrahlen. Der erstere Farbstoff sensibilisiert kräftig von *B* bis $C\,{}^1/_2\,D$, Maximum bei *C*; der letztere gibt verwaschene Bänder bei $D\,{}^1/_3\,E$ und bei *B* gegen *D*.

Kräftig sensibilisierend wirkt das Oxaminblau 3*R*, welches ein wohl definiertes Band von *C* bis $D\,{}^1/_2\,E$, Maximum $C\,{}^2/_3\,D$, gibt.

Die verschiedenen Säureviolett und zwar *R*, 2*R*, 3*R*, 4*BG*, sensibilisieren für den orangerothen Theil des Spectrums.

Am besten wirkt Säureviolett *RR* und *RRR*. Die Bänder sind sehr kräftig und erstrecken sich von $C\,{}^1/_4\,D$ bis $C\,{}^3/_4\,D$ (bei längerer Belichtung bis $D\,{}^1/_2\,E$ reichend), Maximum $C\,{}^2/_3\,D$. Beste Concentration: 10 *cm*³ auf 100 *cm*³ Wasser und 2 *cm*³ Ammoniak.

Benzonitroldunkelbraun wirkt sehr kräftig im orangegelben, gelben und gelbgrünen Theile des Spectrums; das Sensibilisierungsband reicht von $C\,{}^1/_2\,D$ bis über $D\,{}^3/_4\,E$ mit einem Maximum bei $D\,{}^1/_2\,E$.

Neu-Toluylenbraun wirkt ebenfalls günstig. Die beste Wirkung wurde mit der Marke *M* erzielt. Dieselbe gibt eine kräftige Sensibilisierung im rothen und gelbrothen Theile des Spectrums. Es traten zwei Maxima und zwar bei $C\,{}^1/_2\,D$ (kräftiges Band, von *B* bis *D* reichend) und bei $D\,{}^1/_4\,E$ (ein schmales, schwaches Band) auf. Die Gesammtempfindlichkeit der Platten wird wenig gedrückt.

Von schwarzen Farbstoffen wurden Phenolschwarz, Diazoschwarz *BHN* und Plutoschwarz untersucht.

Plutoschwarz *B* ist fast ohne Wirkung; Plutoschwarz *G* gibt dagegen ein sehr kräftiges Band von *B* bis $D\,^3/_4 E$ mit den beiden Maximas $C\,^1/_3 D$ und $D\,^1/_3 E$.

Plutoschwarz *R* wirkt ebenfalls sehr kräftig und gibt unter Anwendung der eingangs gegebenen Vorschrift mit 5 cm^3 Farbstofflösung 1:500 auf je 100 cm^3 Bad 4 mal so empfindliche Platten als Nigrosin *B*. Das Band von *B* bis $D\,^3/_4 E$ mit den beiden Maximas $C\,^1/_2 D$ und $D\,^1/_3 E$ tritt scharf hervor und dürfte dieser Farbstoff praktische Bedeutung gewinnen.

Phenolschwarz ergab wenig befriedigende Resultate; bei diesem Farbstoffe tritt ein schwaches Band, von $D\,^1/_4 E$ bis $D\,^3/_4 E$, auf und eine schwache continuierliche Wirkung, bis über *a* reichend, wird bei längerer Belichtung bemerkbar. Für die Praxis sind solche Farbstoffe, welche kein kräftiges, rasch anschwellendes Maximum zeigen, von vorneherein wertlos.

Die Sacchareïne als Sensibilisatoren für Bromsilber-Gelatineplatten.

Von

E. Valenta.

(Photographische Correspondenz, 1899, pag. 30.)

P. Monnet und J. Koetchet[1]) machten die Beobachtung, dass das als Süssstoff an Stelle von Rohrzucker häufig verwendete Saccharin (Benzoësäuresulfimid) mit Phenolen und Amidophenolen unter Bildung von Verbindungen, welche mit den Phtaleïnen eine grosse Ähnlichkeit zeigen, reagiert.

Die Umsetzung mit Phenolen wird durch die Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ \\ SO_2 \end{matrix}\right\rangle NH + 2\,C_6H_5OH = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C\begin{matrix} \diagup C_6H_4OH \\ -C_6H_4OH \end{matrix} \\ \\ SO_2 \end{matrix}\right\rangle NH$$

zum Ausdrucke gebracht.

Die bei der Umsetzung mit Phenolen entstehenden Körper werden Sacchareïne genannt.

Analog der Spaltung des Saccharins in o-Sulfobenzoësäure und Ammoniak werden die Sacchareïne in die entsprechenden Sulfureïne und Ammoniak gespalten:

$$\underset{\text{Resorcinsacchareïn}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C\left\langle\begin{matrix} C_6H_3\,.\,OH \\ \quad >O \\ C_6H_3OH \end{matrix}\right. \\ \\ SO_2 \end{matrix}\right\rangle NH} + H_2O = \underset{\text{Sulfureïn}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C\left\langle\begin{matrix} C_6H_3OH \\ \quad >O \\ C_6H_3OH \end{matrix}\right. \\ \\ SO_2 \end{matrix}\right\rangle O} + NH_3$$

Die Derivate des m-Amidophenols, welche dieser Reihe angehören, sind bezüglich Farbkraft und allgemeinen Eigenschaften dem Rhodamin sehr ähnlich.

Da nun verschiedene Phtaleïnfarbstoffe, wie bekannt, sehr gute optische Sensibilisatoren für Bromsilber darstellen, lag die Vermuthung nahe, dass die von P. Monnet und J. Koetchet gefundenen Sacchareïnfarbstoffe ebenfalls brauchbare Sensibilisatoren abgeben würden.

Herr P. Monnet hatte die Liebenswürdigkeit, über Ersuchen der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt kleine Proben von solchen Farbstoffen zur Disposition zu stellen und waren die mit denselben erzielten Resultate sehr befriedigend.

---

[1]) «Chemisches Centralblatt», 1897, II. Th., pag. 521, aus: Bull. Soc. chim., Paris, (3.) Bd. XVII, pag. 609 bis 702.

Untersucht wurde das Verhalten folgender Farbstoffe:

1. Saccharoeosin (Sacchareïn des Tetrabromresorcins). Das Saccharoeosin stellt ein braunrothes Pulver dar, welches sich in Wasser und Alkohol etwas schwer, leicht in den Lösungen der Alkalien mit carminrother Farbe unter Auftreten einer grüngelben Fluorescenz und sehr leicht im Äther mit rothgelber Farbe und geringerer Fluorescenz löst.

Die Lösung reagiert schwach alkalisch.

Auf Zusatz von Salzsäure färbt sich die rothe wässerige Lösung gelb, die Fluorescenz verschwindet; Ammoniak im Überschusse zugegeben, stellt das alte Verhältnis wieder her. In Benzol ist der Farbstoff ganz unlöslich.

2. Sacchareïn des Diäthyl-m-Amidophenols (Chlorhydrat). Diese Verbindung bildet ein metallisch grün glänzendes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol leicht mit neurother Farbe löst; die Lösung fluoresciert prachtvoll blutroth. Alkalien und Ammoniak zerstören die Färbung sofort. Im Äther und Benzol ist der Farbstoff ganz unlöslich.

3. Das acetylierte Product des sub 2 beschriebenen Sacchareïnes bildet ein grauviolettes Pulver mit grünlichem metallischen Reflexe. Löslich ist es in Wasser, Alkohol, Alkalien, Ammoniak mit violettrother Farbe und sehr lebhafter blutrother Fluorescenz, welche insbesonders bei starker Verdünnung kräftig hervortritt. Zusatz von Salzsäure verändert die Farbe der wässerigen Lösung und macht die Fluorescenzerscheinungen verschwinden. In Äther ist es ziemlich schwer mit rothgelber Fluorescenz löslich, unlöslich in Benzol.

4. Sulfureïn des Diäthyl-m-Amidophenol (Sulfat), violettbraunes Pulver mit grünem Metallreflex. In Wasser und Alkohol leicht mit tiefrother Farbe löslich. Diese Lösungen, noch mehr aber jene in Ammoniak, fluorescieren sehr intensiv blutroth.

Salzsäure bringt die Fluorescenzerscheinungen zum Verschwinden. In Äther löst sich der Farbstoff schwer mit neurother Farbe und gelbrother Fluorescenz; in Benzol ist er unlöslich.

Die in Nachstehendem geschilderten Sensibilisierungsversuche wurden mit folgenden Farbstoffbädern angestellt. Für die Farbstoffe Nr. 1, 3 und 4 Vorbad: Wasser 800 cm^3, Alkohol 200 cm^3, Ammoniak 15 cm^3. Farbbad: Wasser 800 cm^3, Alkohol 200 cm^3, Farbstofflösung (1 : 500) 100 cm^3 und Ammoniak 15 cm^3. Für Farbstoff Nr. 2 wurde kein Vorbad und das obige Farbbad ohne Ammoniak verwendet.

Die Wirkung aller dieser Farbstoffe war eine sehr günstige. Saccharoeosin ergab ein kräftiges Band von D bis $D\,{}^4/_5\,E$ reichend, mit einem Maximum bei $D\,{}^1/_3\,E$.

Farbstoff Nr. 2 gab zwei Bänder: ein schmäleres, dessen Maximum bei D liegt und ein breiteres, viel schwächeres, mit dem Maximum $D\,{}^2/_3\,E$.

Farbstoff Nr. 3 zeigte ein kräftiges Band von $C\,{}^2/_3\,D$ bis $D\,{}^1/_4\,E$ (Maximum $C\,{}^3/_4\,D$) reichend und bei längerer Belichtung ein zweites schwaches Band bei $D\,{}^3/_4\,E$.

Sehr günstig war die Wirkung bei Verwendung des Sulfureïns des Diäthyl-m-Amidophenols. Dieselbe zeigte sich als kräftiges Band von $C\,{}^3/_4\,D$ bis $D\,{}^1/_4\,E$ reichend mit dem Maximum bei D und eines zweiten schwächeren, aber breiten Bandes mit dem Maximum bei $D\,{}^3/_4\,E$, welches bei längerer Belichtung die Lücke bis über E fast vollständig ausfüllt.

Die Farbstoffe haben dabei den Vortheil, dass die Gelatine dieselben leicht beim Auswässern der Platten an das Waschwasser abgibt. Das Sacchareïn des Diäthyl-m-Amidophenols ist überdies durch Alkalien leicht zerstörbar, kann also selbst bei Anwendung von concentrierteren Farbstoffbädern leicht aus der Schicht entfernt werden, wenn man den ersten Waschwässern etwas Ammoniak zufügt, was unter Umständen erwünscht sein dürfte.

Untersuchung einiger Theerfarbstoffe auf deren Sensibilisierungsvermögen für Bromsilber.

Von

E. Valenta.

(Photographische Correspondenz, 1899, pag. 336.)

Die Leitung der Badischen Anilin- und Sodafabriken in Ludwigshafen a. Rh. war über Veranlassung des Herrn Commerzialrathes Gläser so liebenswürdig, uns 57 Farbstoffe aus dem Laboratoriumsbetriebe (reine Producte) zu Versuchszwecken zur Verfügung zu stellen.

Die Farbstoffe wurden auf ihr Sensibilisierungsvermögen für Bromsilber in Gelatine- und Collodionemulsion geprüft, und es wurden zum genannten Zwecke Trockenplatten der Firma Schleussner einerseits und Collodion-Emulsionsplatten (Bromzink-Collodion) andererseits benützt. Die Präparation der letzteren Platten geschah in der Weise, dass die Platten mit der angefärbten Emulsion gegossen und vor dem Belichten in einem Silberbade mit der üblichen Concentration gebadet wurden.

Die Exposition wurde mittelst des kleinen Steinheil'schen Spectrographen in derselben Weise vorgenommen, wie ich dies in meinen Publicationen über diesen Gegenstand (s. «Photographische Correspondenz», 1897, pag. 129) eingehend beschrieben habe. (S. diese Abhandlungen pag. 109.)

Phenaminblau *B* ergab auf Bromsilber-Gelatineplatten erst bei längerer Belichtung ein schwaches Band von *C* bis *D* reichend; ähnlich verhält sich das Phenaminblau *G*, während Phenaminblau *R* keine Wirkung erkennen liess.

Aethylviolett[1]) wirkt, wie bereits bekannt, als brauchbarer Sensibilisator; es gibt bei Gelatineplatten zwei Bänder, deren erstes kräftig ist und von *C* bis *D* mit dem Maximum $C\,^1/_2\,D$ reicht, während das zweite, schwächere, erst bei längerer Belichtung bei $D\,^1/_3\,E$ hervortritt. Desgleichen sehr kräftig ist die Wirkung dieses Farbstoffes bei Collodion-Emulsionsplatten. Setzt man der Collodionemulsion circa 1 % alkoholische Farbstofflösung 1:150 zu, so erhält man mit den im Silberbade (2:1000) sensibilisierten Platten, welche mit dieser Emulsion gegossen wurden, ein kräftiges Band von $B\,^1/_2\,C$ bis $C\,^3/_4\,D$ reichend, mit dem Maximum bei $C\,^1/_2\,D$ und ein zweites schwächeres Band mit dem Maximum $D\,^1/_3\,E$. Die Wirkung im Orange und Roth übersteigt jene im Blau bedeutend. Bei langer Belichtung taucht noch ein drittes Band auf, welches zwischen *A* und *a* liegt und sehr schwach zum Vorschein kommt.

Alkaliviolett extra[2]) gibt bei Gelatineplatten ein kräftiges Band von *C* bis $C\,^3/_4\,D$ reichend, mit dem Maximum bei $C\,^1/_3\,D$; es wirkt auch auf Collodionemulsion und gibt ein kräftiges Band von

---

[1]) Chlorhydrat des Hexaäthylpararosanilins. Schultz: «Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe», 1897, pag. 110.

[2]) Natriumsalz der Tetraäthylmonomethylphenylpararosanilinsulfosäure.

B bis $C\,^3/_4\,D$, neben dem zwei schmale, schwächere Bänder zwischen D und F (bei $D\,^1/_2\,E$ und $b\,^1/_2\,F$) auftreten.

Säureviolett 4 R ergab mit Gelatineplatten keine Wirkung. Dagegen erwies es sich gegenüber Collodionplatten als kräftiger Sensibilisator. Man erhält ein breites Band von C über E reichend mit dem Maximum bei D.

Kräftig wirkte das Tetramethylphenylpararosanilin (Chlorhydrat). Dasselbe gab mit Bromsilbergelatine-Trockenplatten ein Band von C bis $C\,^3/_4\,D$ reichend, Maximum bei $C\,^1/_4\,D$; auch das Tetramethyldibenzylpararosanilin wirkte kräftig; dagegen gab Pentamethylphenylpararosanilin kein Bild. Die Empfindlichkeit der Platten wird stark gedrückt.

Interessant ist das Verhalten des ersten Farbstoffes bei Collodion-Emulsionsplatten. Hier tritt bei Gegenwart grösserer Mengen von Farbstoff in der Emulsion ($1\,cm^3$ Farbstofflösung 1:150 auf $20\,cm^3$) ein Band von B bis $C\,^1/_2\,D$ sehr stark hervor; mit wachsender Verdünnung wird ein zweites Band, welches von D bis F reicht und bei Bromsilbergelatineplatten erst bei sehr langer Belichtung constatierbar ist, immer kräftiger; bei 1:80 (Emulsion) ist es fünf- bis sechsmal so stark als das erste Band. Dieses Band hat zwei Maximas bei $D\,^1/_2\,E$ und $b\,^1/_2\,F$, von denen besonders das erste kräftig wird. Pentamethylphenylpararosanilin (Chlorhydrat) wirkt bei Collodion-Emulsionsplatten ebenfalls kräftig; man erhält ein Band von C bis b mit zwei Maximas, deren erstes bei $C\,^1/_3\,D$ gelegen ist, während das zweite schwächere bei $D\,^3/_4\,E$ zu stehen kommt.

Triäthyltriphenylpararosanilin (Chlorhydrat) gab bei Gelatineplatten fast keine, bei Collodionplatten eine ziemlich gute Wirkung. Das Band reicht von B bis $C\,^2/_3\,D$ (Maximum $C\,^1/_5\,D$).

Das Tetramethyldiphenylpararosanilin (Chlorhydrat) gab bei Gelatineplatten ein undeutliches, verwaschenes Band zwischen D und E; bei Collodionemulsionen tritt ein kräftiges Band von B bis $C\,^3/_4\,D$ reichend auf und an dasselbe schliesst sich das verwaschene, undeutliche Band an.

Das Natronsalz der Sulfosäure des Triphenylmethanfarbstoffes aus o-Chlorbenzaldehyd und Aethylbenzylanilin gab ein schwaches, schmales Band zwischen B und C, ein ebensolches bei $C\,^1/_2\,D$, und bei langer Belichtung ein drittes bei A. Das Natronsalz der Sulfosäure des Triphenylmethanfarbstoffes aus Trichlorbenzaldehyd und Methylbenzylanilin lieferte ein Band von C bis gegen D reichend.

Von Indulinen wurden drei Sorten untersucht.

«Indulin rothstichig», spritlöslich, wirkte schlechter als das Ammoniaksalz der Sulfosäure desselben, welches auf Gelatineplatten ein Band mit dem Maximum bei D lieferte, ohne kräftig zu wirken, während es für Collodionplatten einen kräftigen Sensibilisator darstellt. Man erhält ein kräftiges Band von D bis E mit dem Maximum $D\,^1/_3\,E$, an welches sich bei längerer Belichtung ein zweites, bis über F reichend, anschliesst.

Von Nigrosinen wurden die Sorten C, WG, G und M untersucht, von denen nur die Marke WG auf Gelatineplatten gut wirkte. Es wurde ein kräftiges Band mit dem Maximum zwischen a und B und ein viel schwächeres mit dem Maximum bei $C\,^1/_2\,D$ und bei sehr langer Belichtung ein drittes schmales Band bei A erhalten. Nigrosine WG fordert eine grosse Anfangswirkung des Lichtes. Zwei später untersuchte Nigrosinsorten, W extra und F, gaben drei Bänder (A bis a, $C\,^1/_2\,D$ und $D\,^1/_3\,E$).

Bei Collodionemulsionen ist die Wirkung des Nigrosins WG eine weit kräftigere und reicht von $\lambda = 800$ bis $\lambda = 530$, wobei die Blauwirkung noch nicht zum Vorschein gekommen war.

Die genannten drei gut wirkenden Nigrosinsorten sind Sulfosäuren und zwar ist die Marke WG jene eines nach einem Geheimverfahren hergestellten Nigrosins der Badischen Anilin- und Sodafabriken, wie uns die genannte Fabrik mittheilt.

Dimethylsafranin, aus Dimethyl-para-Phenylendiamin, Orthotoluïdin und Anilinchlorhydrat, wirkt auf Gelatine-Trockenplatten gar nicht; bei Collodionplatten erhält man ein Band von a bis $C\,^2/_3\,D$

reichend, mit dem Maximum bei $C\,^1/_3\,D$. Die Platten sind sehr unempfindlich. Das Tetraäthylphenosafranin (aus Diäthylparaphenylendiamin, Diäthylanilin und Anilinchlorhydrat) verzögert so stark, dass bei den normalen Belichtungszeiten kein Bild erhalten wurde.

Sulfanils. — azo
Anilin — azo $>$ α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure ist ein kräftig wirkender Sensibilisator sowohl für Bromsilbergelatine, als auch Collodionplatten. Man erhält ein Band von C bis $C\,^3/_4\,D$ mit dem Maximum $C\,^1/_4\,D$ bei Gelatineplatten. Bei Collodionemulsionen reicht das Band, wenn die Belichtung genügend war, von A geschlossen bis $D\,^1/_3\,E$ mit dem Maximum bei C. Die analoge m-Nitranilinverbindung:

Sulfanils. — azo
m-Nitranilin — azo $>$ α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure ergab bei starker Verdünnung keine Wirkung, bei Anwendung stärkerer Concentrationen totalen Schleier.

Während o-Amidophenol-p-sulfosäure-azo-α-Naphtylamin-azo-α_1-Naphtol-α_3-sulfosäure bei Gelatineplatten zwei Bänder und zwar a bis C (Maximum B) und $C\,^3/_4\,D$ bis $D\,^1/_4\,E$ (Maximum D) gab, erhielt ich mit dem Nitro-o-Amidophenol-p-sulfosäure-azo-α-Naphtylamin-azo-α-Naphtylamin keine Sensibilisierung.

Ebenso war eine andere derartige Nitroverbindung das: Nitro-p-Amidophenol-o-sulfosäure-azo-α_1-Naphtylamin$\left\{\begin{matrix}\beta_3\\ \beta_4\end{matrix}\right\}$sulfosäure-azo-$\alpha_1$-Naphtol-$\alpha_2$-sulfosäure ohne Wirkung.

Eine dritte Nitroverbindung: Nitro-o-Amidophenol-o-sulfosäure-azo-α-Naphtylamin-azo-α_1-Naphtol-α_3-sulfosäure wirkte wiederum kräftig: Band von $C\,^1/_2\,D$ bis $D\,^1/_2\,E$, Maximum bei D.

Während Benzidin-disazo-α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure gar nicht wirkte, sensibilisierte Dianisidin-disazo-β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure Gelatinetrockenplatten sehr kräftig von B bis $C\,^4/_5\,D$ und etwas schwächer von D bis $D\,^2/_3\,E$.

Keine Wirkung ergab sich bei Verwendung von Bezidin-sulfosäure-disazo-β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.

Die Sulfosäure des Nilblau (Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol + α_1-Naphtylamin$\left\{\begin{matrix}\beta_3\\ \beta_4\end{matrix}\right\}$sulfosäure) und das Hydrolblau aus: Tetramethyl-diamidobenzhydrol + $\alpha_1\beta_1$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure gaben ein Band zwischen C und D; bei letzterer Verbindung lag das Maximum bei $C\,^1/_4\,D$ und es war die Wirkung bei beiden eine schwache. Mit Hydrolblau wurden bei Collodionemulsionen stark verschleierte Platten erhalten.

Über das Sensibilisieren der Bromsilbergelatineplatten für den Lippmann-Process.

Von

E. Valenta.

(Photographische Correspondenz, 1899, pag. 539.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass insbesondere bei Verwendung von dünnen Bromsilbergelatineschichten zur Herstellung von Bildern in natürlichen Farben die Exposition genau getroffen werden muss, wenn die Wiedergabe der Mischfarben eine halbwegs gute sein soll. Dies hängt in gewissem Grade mit der Farbensensibilisierung zusammen, wie ich mich durch eine Reihe von Versuchen, welche ich in der genannten Richtung anstellte, zu überzeugen Gelegenheit hatte. Je grösser die Differenz in der Empfindlichkeit des Bromsilbers für die Hauptfarben des Spectrums Roth, Gelb, Blau ist, umso schwieriger wird es sein, jene Expositionszeit zu treffen, welche die beste Farbenwirkung gibt. Das Ideal wäre eine wirklich panchromatische Platte, das heisst eine Platte, welche für alle Farben des Spectrums gleich empfindlich ist.

Eine solche Platte haben wir heute leider noch immer nicht und so müssen wir denn durch entsprechende Wahl des Sensibilisators dem Ideal der panchromatischen Platte möglichst nahe zu kommen trachten.

Bisher findet man in den meisten Vorschriften zur Sensibilisierung von Bromsilbergelatineplatten für den Lippmann-Process Cyanin oder Gemische von Cyanin mit Chinolinroth (Lippmann[1]), 1899), Cyanin und Erythrosin (Krone[2]) u. A. Nun ist aber das Cyanin zwar ein recht brauchbarer Sensibilisator für die orangegelben Strahlen, während gelbgrüne und grünblaue zurückbleiben und die Wirkung in Blau jene in Gelbroth vielfach übersteigt. Ein Zusatz von Chinolinroth behebt den ersteren Übelstand, ein solcher von Erythrosin bewirkt das gegentheilige Verhältnis zwischen Rothgelb und Grün. Es handelt sich also darum, einen Farbstoff zu finden, welcher von Roth, respective Orangeroth bis zum Blaugrün gleichmässig und kräftig wirkt und, falls die Blauwirkung dennoch etwas zu kräftig sein sollte, gestattet, durch einfache Einschaltung eines schwachen Gelbfilters dieselbe Wirkung in Blau zu erzielen.

Soll ein Farbstoff diesen Anforderungen genügen, so muss er ein sehr breites und dabei ziemlich kräftiges Band von *C* gegen *E* aufweisen. Gute Sensibilisatoren mit ausgesprochenen schmalen Bändern, welche zu Zwecken der Aufnahmen für Dreifarbendruck stets bevorzugt werden, arbeiten hier ungünstig. Geeignet ist zum Beispiel nach meinen Versuchen das Glycinroth, welches von Kinzelberger in Prag

---

[1]) Bull. Soc. Franç., 1899.

[2]) Darstellung der natürlichen Farbe durch Phothographie, Weimar 1894, pag. 68.

in den Handel gebracht wird. Dieser Farbstoff gibt in Grün ein fast ebenso starkes Sensibilisierungsband als in Blau. Dasselbe reicht von $B\ {}^1/_2\ C$ bis über b und die Empfindlichkeit der damit sensibilisierten Platte ist eine ziemlich grosse.

Das Glycinroth, in der Menge von 12 bis 14 cm^3 (1:500) auf je 100 cm^3 der in meinem Buche: « Die Phothographie in natürlichen Farben »[1]) beschriebenen Emulsion zugesetzt, lieferte mir sehr gute Resultate, indem bei solchen Bildern, wenn selbe im diffusen Tageslichte ohne oder mit Benützung einer lichten Gelbscheibe (blassgelbes Kohleglas) aufgenommen wurden, sowohl die Hauptfarben als auch sehr zarte Nuancen klar wiedergegeben werden.

Zum Schlusse dieses Artikels möchte ich noch bemerken, dass Lippmann seine Emulsion neuester Zeit in der Art herstellt, dass er in eine Lösung von Gelatine, Wasser und Bromkalium feinst gepulvertes Silbernitrat einträgt.

Man erhält auf diese Weise Emulsionen, welche sehr klare Bilder liefern und ein sehr feines Korn besitzen. Ich stellte mit solchen Emulsionen vergleichende Versuche mit der von mir seinerzeit beschriebenen Emulsion (a. a. O.) an, konnte jedoch keinen Vortheil dieses Verfahrens gegenüber dem von mir beschriebenen constatieren.

---

[1]) 1895, Knapp, Halle a. S., pag. 52. S. auch «Photogr. Chemie», 1899, pag. 108.

Untersuchung von Theerfarbstoffen auf deren Sensibilisierungsvermögen für Bromsilber.

Von

E. Valenta.

(Photographische Correspondenz, 1900, pag. 99.)

In gleicher Weise, wie dies bereits von mir in früheren Publicationen [1]) über diesen Gegenstand beschrieben worden ist, wurde eine weitere Anzahl von Theerfarbstoffen auf ihr Sensibilisierungsvermögen geprüft.

Es möge an dieser Stelle nur noch bemerkt werden, dass zu diesen Versuchen Bromsilbergelatine-Trockenplatten von einer Empfindlichkeit = 10^0 Scheiner benutzt wurden, ferner dass die Concentration der Farbstofflösungen für Trockenplatten 1 : 25000 bis 1 : 50000, und deren Ammoniakgehalt 1 bis 2 % betrug. Zu den Versuchen mit Collodionemulsionsplatten diente eine Bromzinkcollodionemulsion, welche mit einer alkoholischen Lösung des betreffenden Farbstoffes angefärbt wurde. Die letzteren Platten wurden vor dem Belichten in einem Silberbade von der üblichen Concentration gebadet.

Es wurden folgende Farbstoffe untersucht:

Farbstoffe der Farbwerke vormals Fr. Bayer in Elberfeld.

Benzoroth *SG* gibt ein kräftiges Band von B bis $D^3/_4E$ reichend, mit den Maximas $C^1/_2D$ und $D^1/_3E$.

Tronaroth 3B und Tronaviolett B wirken auf Bromsilbergelatineplatten als schwache Sensibilisatoren. Der erstere Farbstoff gibt ein schwaches Band von $C^1/_4D$ bis $D^3/_4E$ reichend, Maximum bei D; der letztere Farbstoff ein ebensolches Band von $D^1/_4E$ bis E mit dem Maximum bei $D^1/_2E$.

Plutoorange G sensibilisiert von D bis C (bei längerer Belichtung); Maximum $D^2/_3E$.

Plutobraun. Es wurden mehrere Marken untersucht. Diese Farbstoffe ergaben zumeist auf Bromsilbergelatine-Trockenplatten ungünstige Resultate. Dagegen wirken die Marken *NB*, *GG* und R auf Collodionemulsion günstig; man erzielt bei längeren Belichtungen ein geschlossenes Band von a bis über E, so dass bei Anwendung einer schwachen Gelbscheibe fast vollkommener Schluss von A bis H erzielt werden kann. Die Maxima, von denen bei Farbstoff *GG* zwei, bei D und bei E, vorhanden sind, sind undeutlich und schwer erkennbar. Plutobraun R gibt ein Band von C bis $D\,^1/_4E$, die Blau-

[1]) «Photographische Correspondenz», 1899, pag. 336 und diese Abhandlungen, pag. 131.

wirkung wird durch diesen Farbstoff stark gedrückt; sie ist geringer als die Wirkung gelber und rother Theile des Spectrums.

Azosäureblau 6*B* wirkt auf Collodionemulsionsplatten sensibilisierend. Band von $A\,^1/_2 a$ bis $D\,^1/_2 E$, Maximum bei $C\,^1/_2 D$.

Victoriaviolett 4 *BS* gibt bei Collodionemulsion ein Band von *B* bis $D\,^3/_4 E$, Maximum bei $C\,^1/_2 D$.

Wollblau *N* gibt bei Bromsilbergelatineplatten ein schmales aber kräftiges Band bei *C*.

Diazoindigoblau *M* färbt neutrales Bromsilber intensiv. Es gibt bei längerer Belichtung ein Band, von *a* bis *E* reichend. Die Blauwirkung wird stark gedrückt.

Benzoldunkelgrün *GG* sensibilisiert Bromsilbergelatine nicht, Collodionemulsionsplatten ziemlich kräftig. Es gibt bei kürzeren Belichtungen ein schmales Band, von *a* bis *B* reichend, bei längerer Belichtung ein fast geschlossenes Spectrum von *A* bis *H*.

Plutoschwarz *BS* extra gibt bei längerer Belichtung ein kräftiges Band von *a* bis *D*, mit einem Maximum bei *C*. Plutoschwarz *FR* gibt bei Collodionemulsion ein Band von *A* bis $D\,^1/_2 E$, mit einem Maximum bei *B*.

Diamantschwarz *FR*, bei längerer Belichtung kräftiges Band, von *A* bis gegen *D* reichend, Maximum bei $B\,^1/_2 C$.

Directblauschwarz 2*B*, Band von *a* bis $D\,^1/_2 E$, bei kurzer Belichtung schwach; erst bei längerer Belichtung treten zwei Maxima, $B\,^1/_2 C$ und $D\,^1/_3 E$, verschwommen auf.

Farbstoffe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation.

Guyneaviolett 4*B*. Wirkt bei Bromsilbergelatineplatten kräftig, bewirkt aber das Entstehen eines starken Rothschleiers; Band von *C* bis $D\,^3/_4 E$, mit zwei Maxima bei $C\,^1/_2 D$ und $D\,^1/_3 E$, deren ersteres kräftig ist.

Guyneagrün *B* extra. Bei längerer Belichtung tritt ein ziemlich kräftiges, sehr schmales Band bei $C\,^1/_5 D$ auf.

Laubgrün ergibt ohne Ammoniakzusatz ein schmales, erst bei längerer Belichtung kräftiges Band, von $B\,^1/_2 C$ bis $C\,^1/_5 D$ reichend, Maximum hinter *C*.

Aethylgrün, krystallisiert. Wirkt sensibilisierend auf Bromsilbergelatine-Trockenplatten und gibt ein schmales scharfes Band von $B\,^1/_2 C$ bis $C\,^1/_5 D$.

Mandarin *G* extra und *RL*. Der erstere dieser gelbrothen Azofarbstoffe ist das Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-β-naphthols; er wirkt auf Bromsilbergelatine-Trockenplatten und gibt bei längeren Belichtungen ein breites Band von *a* bis *D*, in welchem zwei Maxima bei *B* und bei $C\,^1/_2 D$ erkennbar sind. Der Farbstoff *RL* gibt bereits bei kurzer Belichtung ein ziemlich kräftiges Band im Gelbroth von *C* bis *D* reichend, mit dem Maximum $C\,^1/_2 D$; ausserdem tritt bei sehr langer Belichtung ein verwaschenes Band zwischen *D* und *E* auf.

Von zwei Marken Echtbraun wirkt Echtbraun 3 *B* bereits bei kurzer Belichtung kräftig. Band von $C\,^1/_4 D$ bis $D\,^1/_5 E$, Maximum $C\,^1/_4 D$; bei längerer Belichtung tritt ein zweites, schmales Band mit dem Maximum $B\,^1/_2 C$ und bei sehr langer Belichtung ein drittes zwischen *D* und *E* auf, so dass dann das Band von *a* bis fast *E* zu reichen scheint, indem alle drei ineinander verschwimmen. Bei der Marke *G* tritt nur das dritte Band und zwar erst bei längerer Belichtung auf.

Echtblau *R* (für Wolle) ist das Natronsalz der Sulfosäure eines Productes der Indulinschmelze (Georgievics).

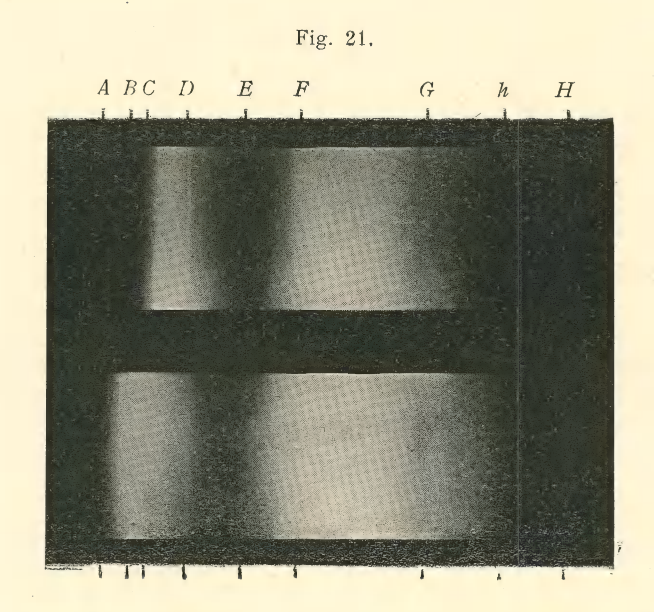
Es verhält sich als Sensibilisator den Nigrosinen sehr ähnlich, indem es drei Bänder gibt und zwar ein sehr kräftiges, von $C\,^1/_5 D$ bis $C\,^4/_5 D$ reichend, welches bei kurzer Belichtung hervortritt, dann ein schwächeres von *a* bis *B* und endlich ein drittes von *D* bis $D\,^1/_2 E$. Die Maxima dieser Bänder liegen

bei $B\,^2/_5\,D$, $a\,^1/_2\,B$ und $D\,^1/_4\,E$. Bei etwas stärkerer Concentration der Badelösung tritt Rothschleier auf.

Wollschwarz $4B$ ist ein sehr kräftiger Sensibilisator, der schon bei kurzer Belichtung kräftig wirkt. Man erhält in diesem Falle bereits ein breites Band von A bis über D reichend, mit einem undeutlichen Maximum bei B. Bei längerer Belichtung kommt ein zweites verwaschenes Band von $D\,^1/_4 E$ bis fast nach E reichend, dessen Maximum nicht feststellbar war, hinzu. Dieser Farbstoff drückt die Blauwirkung etwas herab und dürfte, da die Blauwirkung jene im Roth und Gelb nur wenig überragt, für praktische Zwecke sehr gut verwendbar sein.

Von zwei Marken Columbiaschwarz ergab die Marke B bei längerer Belichtung ein kräftiges Band, von a bis $C\,^1/_2 D$ reichend, mit dem Maximum bei C. Der Farbstoff ertheilte den Bromsilberplatten starken Rothschleier.

Fig. 21.



Spectrumphotographie auf Bromsilbergelatine mit a) Formylviolett, b) Wollschwarz $4B$.

Ein sehr guter Sensibilisator, welcher selbst bei sehr kurzer Belichtung kräftig wirkt, ist das Formylviolett S, $4B$ von Cassella in Frankfurt a. M. Dieser Farbstoff ist identisch mit Säureviolett $6B$ von R. Geigy in Basel und mit Säureviolett $4B$ extra von Fr. Bayer in Elberfeld[1]). Es ist das saure Natriumsalz der Tetraäthyldibenzylpararosanilindisulfosäure und bildet ein blauviolettes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit blauvioletter Farbe löst. Die wässerige Lösung färbt neutrales Bromsilber leicht an. Der Farbstoff gibt in der Verdünnung 1:50000 mit 1 bis 2% Ammoniak als Badeflüssigkeit angewandt, ein kräftiges Band von C bis D, mit deutlichem Maximum bei $C\,^1/_2 D$. Bei längerer Belichtung tritt noch ein zweites, von D bis $D\,^3/_4 E$ reichend, hinzu, so dass das Sensibilisierungsband bei langer Belichtung von C bis fast nach E reicht, wobei es der Blauwirkung an Kraft nicht viel nachsteht.

---

[1]) G. Schulz: «Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe», 1897, pag. 116.

Untersuchung von Theerfarbstoffen auf deren Sensibilisierungsvermögen für Bromsilber.

Von

E. Valenta.

(«Photographische Correspondenz», 1901, pag. 231 und 490.)

Seit meiner letzten Publication auf diesem Gebiete[1]) wurden von mir eine Reihe von zum Theile seit längerer Zeit bekannten, zum Theile erst vor kurzer Zeit in den Handel gelangten Farbstoffen bezüglich ihres Sensibilisierungsvermögens für Bromsilbergelatine- und für Bromsilbercollodion-Emulsionen geprüft; bei dieser Prüfung wurde in der bereits früher[2]) beschriebenen Weise vorgegangen.

Farbstoffe der Farbwerke vormals Fr. Bayer in Elberfeld.

Alizarinreinblau B, Pulver, gibt bei Trockenplatten ein ziemlich kräftiges, scharf abgegrenztes Band von B bis $C\,{}^1/_4 D$ mit dem Maximum bei C.

Alizarinblauschwarz $3B$, Pulver, wirkt bei Trockenplatten ziemlich kräftig; bei mittlerer Belichtung treten zwei Bänder mit den nicht scharf hervortretenden Maxima bei B und bei $B\,{}^1/_2 C$ auf, zu welchen bei längerer Belichtung noch ein unscharfes Band zwischen C und D kommt.

Benzoechtblau BN patentiert, ferner Benzoechtroth L patentiert, Benzoechtscharlach GS und Rhodulinheliotrop gaben kein Resultat.

Benzobraun RC bewirkt bei Bromsilbergelatine-Trockenplatten bei längerer Exposition das Entstehen eines breiten undeutlichen Bandes von B bis über D reichend; bei Collodionplatten kommt bei längerer Belichtung ein undeutliches Band von D bis E zum Vorschein.

Benzobraun $D\,3\,G$ extra wirkt fast nicht bei Trockenplatten; bei Collodionemulsion gibt es ein Band von C bis D reichend, welches erst bei längerer Expositionszeit kräftiger hervortritt.

Benzochrombraun $5\,G$ gibt erst bei längerer Belichtung ein verwaschenes Band bei $D\,{}^1/_3 E$. Die Wirkung erscheint fast continuierlich von F gegen C verlaufend.

Benzoolive gibt erst bei langer Belichtung zwei verwaschene Bänder, deren undeutliche Maxima bei a und $C\,{}^1/_2 D$ liegen.

---

[1]) Vergl. pag. 136 dieser Abhandlungen.

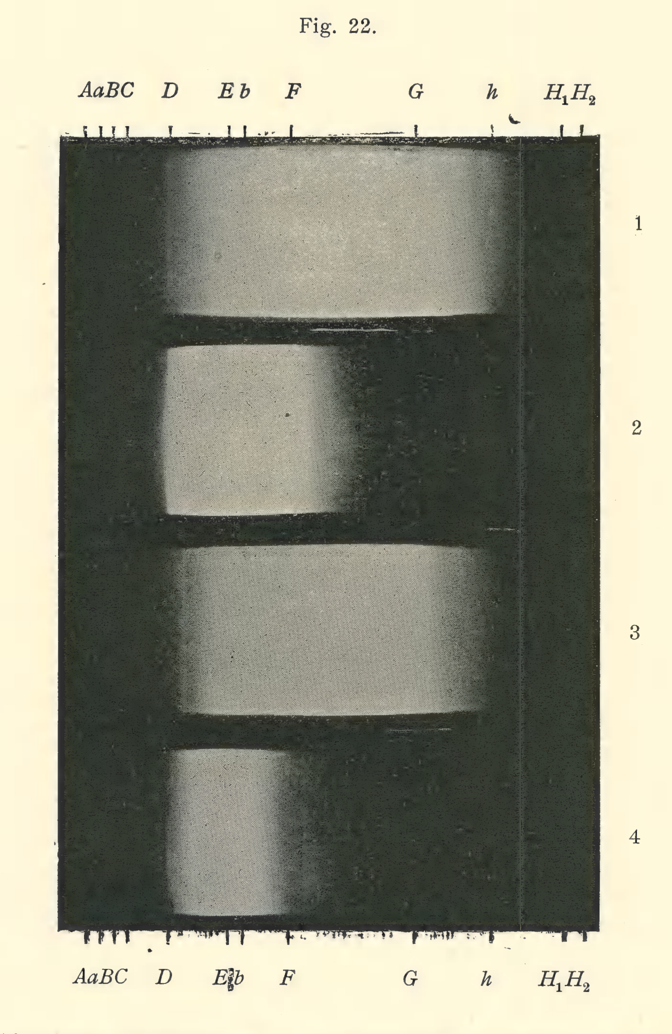
[2]) «Photographische Correspondenz», 1897, pag. 129 und 185; ferner diese Abhandlungen, pag. 109.

Benzodunkelgrün B ist gleichfalls ein sehr mässiger Sensibilisator, erst bei längerer Belichtung tritt ein Band von B bis C reichend auf.

Benzogrün G gibt bei Collodionemulsionen ein schwaches Band mit dem Maximum $B\,{}^1\!/_2\,C$.

Ein Farbstoff von vorzüglicher Wirkung, insbesondere bei Collodionemulsionen, ist das Thiazolgelb. Dieser Farbstoff gehört der Gruppe der Diazoamidofarbstoffe an und ist seit dem Jahre 1887 bekannt. Er gibt in alkoholischer concentrierter Lösung zur Emulsion gesetzt, nach dem Silbern der Platten Schichten von hoher Gelb- und Grünempfindlichkeit, welche bei längerer Exposition ein breites,

Fig. 22.



1. Thiazolgelb (Trockenplatte). — 2. Thiazolgelb (Collodionemulsion). — 3. Nitropheningelb (Trockenplatte). — 4. Nitropheningelb (Collodionemulsion).

kräftiges Band von $C\,{}^3\!/_4\,D$ bis über F liefern, also für die Zwecke des Dreifarbendruckes (Aufnahmen hinter Grünfilter) sehr geeignet erscheinen. Auch für Trockenplatten eignet sich dieser Farbstoff gut, wenn die wässerige Lösung desselben ohne Ammoniak als Badeflüssigkeit angewendet wird. Man erhält mit solchen Badeplatten bei längerer Belichtung ein vollkommen geschlossenes Band, welches, hinter D beginnend, bis über h hinausreicht, was für manche Zwecke sehr erwünscht ist. (s. Fig. 22).

Ähnlich wie Thiazolgelb wirkt bei Trockenplatten das in dieselbe Gruppe gehörige Nitropheningelb[1]). Dasselbe gibt in der halben Zeit ein völlig geschlossenes Band, welches bei D beginnt und

---

[1]) Von der «The Clayton Anilin Comp.», Manchester.

vor *h* endigt. Bei Collodionplatten beginnt das Band hinter *D* und reicht bis *F*. Beide Farbstoffe repräsentieren wertvolle Grün-Sensibilisatoren.

Für Collodionemulsionen werden diese Farbstoffe in concentrierter alkoholischer Lösung verwendet. Die geeignetste Menge dieser Lösungen als Zusatz zur Collodionemulsion beträgt 10%, die Concentration des Silberbades 1:500. Für Trockenplatten sind 50 cm^3 der Lösung 1:500 in Wasser ohne Ammoniak, mit 500 cm^3 Wasser verdünnt, als Badeflüssigkeit zu verwenden.

Diazoechtschwarz 3*B* wirkt kräftig, gibt bei Trockenplatten ein Band von *B* bis *D* mit dem Maximum bei $B\,{}^1/_2\,C$.

Diazoechtschwarz *BHX* sensibilisiert Trockenplatten fast gleichmässig bis *a*; bei längerer Belichtung lässt sich ein undeutliches Maximum bei $C\,{}^1/_2\,D$ constatieren.

Plutoschwarz *CR* gibt erst bei längerer Belichtung ein schwaches Band von *B* bis $C\,{}^4/_5\,D$ ohne deutliches Maximum.

Diamantschwarz *FB*, patentiert, ist ein sehr kräftiger Sensibilisator für Trockenplatten; man erhält ein scharf begrenztes Band, welches von *a* bis $C\,{}^3/_4\,D$ reicht, mit dem Maximum $B\,{}^1/_2\,C$. Bei Collodionplatten wirkt dieser Farbstoff viel ungünstiger; man erhält ein schwaches Band zwischen *A* und $C\,{}^1/_2\,D$.

Farbstoffe der Firma Holliday & Sons in New-York.

Von der Firma Holliday & Sons in New-York wurden uns durch deren Wiener Vertreter, Herrn G. Weiss, eine grössere Anzahl von Farbstoffen zu Versuchszwecken zur Verfügung gestellt, welche sich zum Theile als sehr brauchbare Sensibilisatoren erwiesen. Fast alle der als Amidazolfarbstoffe bezeichneten Farben zeigten mehr oder weniger sensibilisierende Wirkungen, und bei allen, mit Ausnahme eines einzigen, bestand diese Wirkung in einer fast continuierlichen Verlängerung des Spectrums gegen das rothe Ende desselben, wobei die Wirkung erst bei längerer Belichtung zum Ausdrucke kommt. Untersucht wurden Amidazol-Grün, -Grau *B*, -Gambir, -Cachou und vier Marken von Amidazolschwarz, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

Amidazolgrün *B*. Der Farbstoff löst sich ziemlich leicht in Wasser; in Alkohol ist derselbe unlöslich. Zusatz von Ammoniak zur wässerigen Lösung bewirkt keine Farbenveränderung. Die wässerige Lösung absorbiert die gelben, grünen und blauen Strahlen ziemlich gleichmässig im Orangeroth; bei $\lambda = 612\ \mu\mu$ tritt ein wenig deutliches Band auf. In einem Bade, welches 2% Farbstofflösung (1 : 500) und 2% Ammoniak enthält, zeigen sensibilisierte Bromsilbergelatine-Trockenplatten bei kurzen Belichtungen keine sensibilisierende Wirkung. Bei langer Belichtung beginnt die Wirkung von *b* an und zeigt sich ein sehr verwaschenes, kaum erkennbares Band bei $C\,{}^1/_3\,D$.

Amidazol-Gambier verhält sich ähnlich wie der vorige Farbstoff, nur reicht die fast continuierliche Sensibilisierungswirkung bei entsprechend langen Belichtungen bis *B* und ist das Auftreten eines undeutlichen Bandes, von $E\,{}^3/_4\,D$ bis *C* reichend, zu constatieren. Dasselbe gilt für Amidazolcachou, einem in Alkohol unlöslichen braunen Farbstoff.

Amidazolgrau *B* ist wenig wirksam; bei kürzerer Belichtung wirkt es gar nicht; bei sehr langer Belichtung wird eine fast continuierliche Sensibilisierungswirkung erkennbar. Dieselbe schliesst bei *a* mit der Andeutung eines schmalen Bandes.

Amidazolschwarz. Es wurden vier Marken dieses Farbstoffes untersucht, und zwar Amidazolschwarz *G*, 2 *G*, 4 *G* und 6 *G*.

Diese Farbstoffe lösen sich alle ziemlich leicht in Wasser, in Alkohol sind sie schwer löslich. Sie geben mit Ausnahme der Marke 6 *G* erst bei längeren Belichtungen sensibilisierende Wirkung, und zwar ist dieselbe meist eine continuierliche (bei der Marke 2 *G* fast bis *A* reichend), nur das Amida-

zolgelb 6 *G* macht diesbezüglich eine Ausnahme, indem es bereits bei kürzerer Belichtung ein deutliches Band mit dem Maximum $D\,{}^2/_5\,E$ erkennen lässt [1]).

Eine weitere interessante Gruppe von Farbstoffen der genannten Farbwerke sind die «Titanfarben» (welche aber mit dem Metalle «Titan» nichts zu thun haben). Es wurden untersucht: Titanscharlach (Marke *B*, *D*, *G* und *S*), Titangelb und Titanschwarz.

Von den vier Proben Titanscharlach zeigten die Marken *B*, *D* und *G* ein sehr ähnliches Verhalten. Sie sind sämmtlich in Wasser mehr oder weniger leicht löslich, desgleichen in Alkohol. Die mehr oder weniger gelbstichigen, rothen Lösungen in Wasser verändern auf Zusatz von Ammoniak ihre Farbe nicht und absorbieren das Licht im Gelbgrün und Grün fast gleichmässig; wo Bänder auftreten, sind dieselben verwaschen. Was das Sensibilisierungsvermögen dieser Farbstoffe anbelangt, so zeigt die Marke *B* ein äusserst geringes Sensibilisierungsvermögen für Bromsilbergelatineplatten, welches sich bei langer Belichtung in einer Verlängerung des Spectrums gegen das weniger brechbare Ende kundgibt. Bei Marke *D* lässt sich ein undeutliches Band bei *D* gegen *E* erkennen. Marke *G* zeigt ein weit deutlicheres Band, von *C* bis $D\,{}^1/_2\,E$ reichend, mit dem Maximum bei *D* [2]).

Von diesen Farbstoffen völlig verschieden ist das Verhalten des «Titanscharlach *S*». Dieser Farbstoff löst sich in Wasser und Alkohol leicht mit scharlachrother Farbe; die wässerige Lösung färbt Bromsilber ohne Silberüberschuss ziemlich leicht und absorbiert in etwas concentrierterer Lösung die Strahlen von $C\,{}^1/_2\,D$ an gegen den brechbareren Theil des Spectrums vollkommen, so dass entsprechend concentrierte Lösungen dieses Farbstoffes sehr brauchbare Farbenfilter für die Zwecke des Dreifarbendruckes abgeben würden.

Verdünntere Lösungen zeigen ein Maximum der Absorption im Grünblau (zwischen *E* und *F*) während im Blau und Violett (von *F* bis über *G*) mehr Licht durchgelassen wird.

Interessant ist aber das Verhalten dieses Farbstoffes gegen Bromsilberemulsionsplatten. Sowohl auf Bromsilbergelatine als auf Bromsilbercollodion wirkt der Titanscharlach *S* als kräftiger Sensibilisator. Bromsilbergelatinetrockenplatten geben, mit der wässerigen, 2% Ammoniak enthaltenden Lösung (1 Theil Farbstoff, 40.000 Theile Wasser) gebadet, dann trocknen gelassen und im Spectrographen belichtet, ein Spectrum, welches bei kurzer Belichtung neben dem Bromsilberbande ein fast gleich starkes Band von $B\,{}^1/_2\,C$ bis $D\,{}^4/_5\,E$ reichend zeigt, während bei längerer Exposition ein geschlossenes Band fast gleicher Stärke, von *B* bis *H* reichend, resultiert (s. Fig. 23). Wesentlich kräftigere Wirkungen erzielt man, wenn man der Badeflüssigkeit beim Sensibilisieren auf 100 cm^3 1 bis 2 Tropfen Silbernitratlösung 1 : 40 zusetzt, aber die Platten sind dann nicht mehr so lange haltbar und müssen getrocknet, innerhalb zweier Tage verbraucht werden. Wenn dieser Farbstoff sich ebenso gut eignet, directe zum Anfärben von Bromsilbergelatine verwendet zu werden, dürfte derselbe berufen sein, bei Herstellung von sogenannten «panchromatischen Platten» in der Praxis eine Rolle zu spielen.

Auch bei Bromsilbercollodionemulsionen wirkt der Farbstoff, wenn er in concentrierter Lösung 10 cm^3 auf 100 cm^3 Emulsion der letzteren zugesetzt wird, als sehr kräftiger Sensibilisator. Schon bei kurzen Belichtungen tritt das breite, von *a* bis über *E* reichende Sensibilisierungsband kräftig hervor. Das Maximum der Sensibilisierung liegt bei $C\,{}^1/_2\,D$.

Die Wirkung des Titanscharlach *S* auf Bromsilber in Gelatine sowie in Collodion emulsificiert, zeigt Fig. 23 auf pag. 143.

---

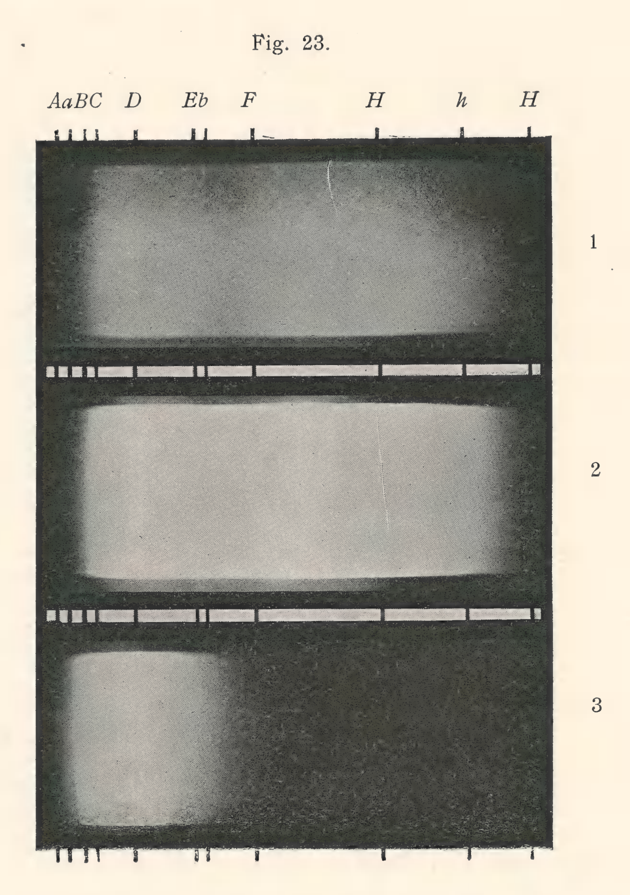
[1]) Diesen Amidazolschwarz-Farbstoffen sehr ähnlich wirkende Farbstoffe sind die von Fr. Bayer in Elberfeld in den Handel gebrachten Farbstoffe Katigenschwarz 2 *B* und Katigenblauschwarz 4 *B*, welche ebenfalls erst bei längeren Belichtungen fast continuierliche bis *a*, respective darüber hinaus reichende Spectren gaben.

[2]) Diesem Farbstoffe als Sensibilisator sehr ähnlich ist der von derselben Firma in den Handel gebrachte Walkscharlach. Die wässerige Lösung desselben verträgt Ammoniak, färbt Bromsilber nur wenig und gibt, bei Bromsilbergelatine-Trockenplatten als Sensibilisator verwendet, schon bei ziemlich kurzer Belichtung ausser der continuierlichen Verlängerung des Spectrums im weniger brechbaren Theile ein deutliches, wenn auch nicht sehr kräftiges Band von $C\,{}^1/_2\,D$ bis $D\,{}^1/_2\,E$.

Titangelb kommt als braungelbes Pulver in den Handel, welches sich in Wasser leicht mit röthlichgelber Farbe, desgleichen in Alkohol (goldgelb) löst. Die Lösung wird durch Ammoniak verändert und färbt Bromsilber ohne Überschuss von Silbernitrat. Die wässerige Lösung absorbiert, wenn sie concentriert ist, alles Licht von E an gegen das brechbarere Ende des Spectrums; stärker verdünnte Lösungen des Farbstoffes zeigen eine von F gegen $F^1/_2 G$ vorschreitende Absorption.

Die wässerige Lösung 1 : 5000 ertheilt Bromsilberplatten eine Empfindlichkeit, von D bis fast H reichend, mit dem Maximum zwischen F und G (demjenigen reiner Bromsilbergelatineplatten entsprechend). Allerdings tritt diese Wirkung erst bei etwas länger andauernder Belichtung auf; das erhaltene Band ist aber dann ein von D bis $h^1/_2 H$ völlig gleichmässiges.

Fig. 23.



1. Bromsilbergelatineplatte, sensibilisiert mit ammoniakhaltiger, wässeriger Lösung von Titanscharlach S ohne Silbernitratzusatz.
2. Bromsilbergelatineplatte, sensibilisiert wie 1, aber mit Zusatz von Silbernitratlösung.
3. Bromsilbercollodiumemulsion-Badeplatte.

Titanschwarz. Die wässerige, violettrothe Lösung dieses Farbstoffes absorbiert das Licht von Roth bis ins Violett und zeigt ein Maximum an der Grenze des Orangeroth. Die sensibilisierende Wirkung kommt in einem ziemlich kräftigen Bande von $D\,^4/_5\,C$ bis $B\,^1/_2\,a$ mit dem Maximum bei $C\,^1/_2\,B$ zum Ausdrucke. Der Farbstoff färbt Bromsilber schwach schmutzigviolettroth.

Ingraïnschwarz B löst sich ziemlich leicht in Wasser, dagegen nicht in kaltem und heissem Alkohol. Die wässerige Lösung wird von Ammoniak nicht verändert und färbt Bromsilber nur wenig und langsam. Sie absorbiert bei etwas grösserer Concentration die gelben, grünen und blauen Strahlen. Als Sensibilisator verwendet, erhält man mit dem Farbstoffe bei mittlerer Belichtung bereits ein kräftiges Sensibilisierungsband, von B bis D reichend, mit dem Maximum bei $C\,^1/_6\,D$.

Säureschwarz ergab ebensowenig als das «Alizarinschwarz 22.279» brauchbare Resultate, indem erst bei langen Belichtungen Sensibilisierung im weniger brechbareren Theile des Spectrums auftrat, und zwar nur in so geringerem Masse, dass diese Farbstoffe praktisch völlig belanglos erscheinen dürften.

Von den übrigen untersuchten Farbstoffen sollen an dieser Stelle besprochen werden:

Disulfinblau ist ein in Wasser und kaltem Alkohol mit intensiv blauer Farbe löslicher Farbstoff, welcher durch Ammoniakzusatz keine Änderung erleidet. Die wässerige Lösung färbt Bromsilber schlecht und absorbiert im Orangeroth, Gelb und Grün. Das Maximum des Absorptionsbandes liegt bei $\lambda = 600\,\mu\mu$. Der Farbstoff ist ein schwach wirkender Sensibilisator; erst bei längerer Belichtung wird ein schwaches Band, von $D\,{}^1/_2\,C$ bis C reichend, erhalten.

Echt Chromblau ist ein in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer, mit violetter Farbe löslicher Farbstoff, dessen Lösungen von Ammoniak entfärbt werden. Die wässerige Lösung färbt Bromsilber schwach und absorbiert im Gelbgrün und Grün.

Echtchromschwarz verhält sich ähnlich dem vorigen Farbstoffe. Der Farbstoff ist in Alkohol schwer, in Wasser leicht mit rothvioletter Farbe löslich. Die letztere Lösung zeigt ein undeutliches Absorptionsband mit dem Maximum bei 620 $\mu\mu$. Der Farbstoff färbt Silberbromid mässig schmutzigroth.

Mit der wässerigen, ammoniakhaltigen Lösung sensibilisierte Platten geben bei mittlerer Belichtung ein Band von $D\,{}^1/_2\,C$ bis a, Maximum circa bei B ($\lambda = 650\,\mu\mu$).

Echtchromgrün, ein leicht in Wasser mit smaragdgrüner Farbe, desgleichen in Alkohol mit blaugrüner Farbe löslicher Farbstoff. Die wässerige Lösung wird von Ammoniak nicht verändert und gibt ein breites Absorptionsband, welches bei concentrierten Lösungen von D langsam abfallend gegen E ab- und bei $F\,{}^1/_2\,G$ gegen das brechbarere Ende zunimmt. Verdünntere Lösungen geben drei Bänder, deren Maxima bei C, $C\,{}^5/_6\,D$ und im violetten Theile des Spectrums liegen.

Mit der wässerigen, $2^0/_0$ Ammoniak enthaltenden Lösung des Farbstoffes in Wasser (1 : 25.000) sensibilisierte Trockenplatten zeigen eine Empfindlichkeit im rothen Theile des Spectrums. Bei mittleren Belichtungen wird bereits ein ziemlich kräftiges Band, von a über C reichend, dessen Maximum bei B liegt, erhalten.

Farbstoffe von anderen Fabriken.

Es wurde eine Anzahl älterer Farbstoffe speciell auf deren Sensibilisierungsvermögen für Collodionemulsionen geprüft. Unter diesen ergaben verschiedene Säureviolett der Badischen Anilin- und Sodafabriken eine schwache sensibilisierende Wirkung, deren Maximum bei D liegt. Kräftig wirkte Naphtylblau (Kalle), Band von B bis D mit dem Maximum $C\,{}^1/_2\,D$. Verschiedene Nigrosine ergaben ungünstige Resultate, es wurden schwache, schmale Bänder im Roth und Orangeroth erst bei längerer Expositionszeit erhalten. Sehr schwache Bänder ergaben ferner Muscaringrün (Durand, Huguenin & Co.) und Nyanzaschwarz (Badische Anilin- und Sodafabriken).

Auf ihr Sensibilisierungsvermögen für Trockenplatten wurde endlich eine Reihe schwarzer Farbstoffe geprüft. Hierbei ergaben: Kohlschwarz II (Meister, Lucius und Brüning) bei längerer Belichtung ein scharf begrenztes, sehr schmales Band, unmittelbar an D anschliessend.

Naphtylaminschwarz 4 B (Cassella), bei längerer Belichtung ein schwaches Band von a bis $C\,{}^1/_4\,D$ und ein zweites ebensolches von $D\,{}^1/_4\,E$ bis $D\,{}^3/_4\,E$.

Diamintiefschwarz SS (Cassella). Bei kurzer Belichtung erscheint ein ziemlich kräftiges Band, von a bis $C\,{}^3/_4\,D$ reichend, bei längerer Belichtung beginnt ein zweites, von $C\,{}^1/_4$ bis $C\,{}^3/_4\,D$ reichend, sichtbar zu werden. Die Marke A desselben Farbstoffes gibt bei kurzer Belichtung ein kräftiges Band von a bis $C\,{}^3/_4\,D$, bei längerer ein zweites von $D\,{}^1/_3\,E$ bis $D\,{}^2/_3\,E$, Maximum $D\,{}^1/_2\,E$, während die Marke SOO nur das erstere Band von a bis $C\,{}^3/_4\,D$ gibt.

Wollschwarz $6B$ (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation) wirkt ebenso gut wie die Marke $4B$, welche ich vor einem Jahre als Sensibilisator empfohlen habe[1]) und welche seit dieser Zeit als Rothsensibilisator für die Zwecke des Dreifarbendruckes an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Verwendung steht. Dagegen wirkt die Marke *GRD* viel ungünstiger. Man erhält ein schmäleres Band, von B bis $C^1/_2D$ reichend.

Nerol (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation) wirkt ungünstig und gibt erst bei langer Belichtung ein schmales Band bei $B^1/_2C$.

Schliesslich soll noch ein schwarzer Farbstoff von Cassella erwähnt werden, welcher nach dem D. R. P. Nr. 105.200 hergestellt wurde. Derselbe gab ein ziemlich kräftiges Sensibilisierungsband, von a bis $C^1/_2D$ reichend, dessen Maximum bei C befindlich ist.

---

[1]) «Photographische Correspondenz», 1900, Februar-Heft, pag. 99 ff.; diese Abhandlungen, pag. 138.

Untersuchung von Theerfarbstoffen auf deren Sensibilisierungsvermögen für Bromsilbergelatine-Trockenplatten im sichtbaren Theile des Spectrums.

Von

E. Valenta.

(«Photographische Correspondenz», 1902, pag. 209 und 262).

Die im Folgenden veröffentlichten Untersuchungen erstrecken sich auf über 140 verschiedene, zum Theile neuere Farbstoffe, welche uns über Ersuchen von den betreffenden Fabriken zur Verfügung gestellt wurden. Unter denselben finden sich Farbstoffe, welche vorzüglich geeignet erscheinen, in der Fabrikation «orthochromatischer», beziehungsweise «panchromatischer» Platten eine hervorragende Rolle zu spielen.

Die Prüfung der Farbstoffe wurde in der bereits in meinen früheren Abhandlungen über diesen Gegenstand beschriebenen Art ausgeführt. Die einzelnen Farbstoffe sind in Gruppen, die Erzeugnisse der betreffenden Fabriken umfassend, besprochen.

Farbstoffe der Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.

Anthracenroth[1]), braunrothes, in Alkohol und Wasser lösliches Pulver, wird von Ammoniak nicht verändert und färbt neutrales Bromsilber mässig. Dieser Farbstoff gibt bei längerer Belichtung zwei Sensibilisierungsbänder, ein breiteres, verwaschenes bei *D* und ein scharfes, linienartiges Band bei *a*. Das Bromsilbermaximum erleidet eine scheinbare Verschiebung gegen *F*.

Azo-Eosin[2]), orangefarbenes Pulver, in Alkohol und Wasser mit rother Farbe löslich. Die Lösung färbt neutrales Bromsilber nicht. Schwacher Sensibilisator. Bei längerer Belichtung fast continuierliche Wirkung bis *a*.

Brillant-Geranin *B*. Zusammensetzung nicht veröffentlicht. Löst sich, ebenso wie die Marke 3 *B*, sowohl in Alkohol als auch in Wasser. Schwacher Sensibilisator. Steigert die Empfindlichkeit im Blau bei Verschiebung des Bromsilbermaximums nach *F*. Im Grün bei Roth tritt bei sehr langer Belichtung continuierlich Sensibilisierung auf. Dasselbe gilt für die Sorte 3 *B*.

---

[1]) Benzidinfarbstoff.

[2]) Orthoanisidin — α-Naphtolsulfosäure *NW*.

Geranin *BB* und *G*. Den Ericas ähnliche Farbstoffe[1]), wirken sehr kräftig im Blau, ohne die Lage des Bromsilbermaximums zu verändern und *BB* auch ohne die Klarheit der Negative zu beeinträchtigen.

Die Farbstoffe sind alkohol- und wasserlöslich. Die Lösungen werden von Ammoniak nicht verändert und färben neutrales Bromsilber fast nicht. Marke *BB* gibt ein Band von *C* bis *D* reichend.

Congo-Orange *G* und *R*[2]). Von diesen beiden Farbstoffen wirkt nur der letztere. Derselbe ist ein rothoranges Pulver, in Wasser löslich; die Lösung wird von Ammoniak nicht verändert und färbt neutrales Bromsilber wenig.

Sensibilisiert von $C\,^1/_2 D$ bis $D\,^3/_4 E$, Maximum bei $D\,^1/_4 E$. Blauwirkung stark überwiegend.

Mikado-Orange *G*. Oranges Pulver, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, färbt Bromsilber fast nicht. Sensibilisiert nicht in Grün, Gelb bewirkt aber eine Verstärkung der Deckung im Blau.

Brillantgelb wirkt nicht, befördert die Schleierbildung.

Chloramingelb *G* und *M*. Braune bis braungelbe Pulver, in Wasser und Alkohol löslich. Die Lösungen werden von Ammoniak nicht verändert. Bromsilber wird wenig gefärbt. Diese Farbstoffe[3]) sensibilisieren, ebenso wie das Chloraminorange, im Grünblau und Blau. Es tritt eine (scheinbare) Verschiebung des Bromsilbermaximums nach *F* ein; die Wirkung reicht bei längerer Belichtung bis über *b*.

Chromgelb *D* und *R*. Beide Farbstoffe zeigen ein sehr geringes Sensibilisierungsvermögen. Eine Verstärkung der Blauwirkung findet bei Chromgelb *D* statt.

Diamantflavin *G* wirkt nicht.

Diamantgelb *G*, ein Farbstoff[4]), welcher, ebenso wie das Diamantgelb *R*, Bromsilber nur schwach färbt, sensibilisiert bei kurzer Belichtung im Blaugrün, so dass das Sensibilisierungsmaximum bei *F* zu liegen kommt. Bei langer Belichtung wird ein Band, von $C\,^1/_4 D$ bis $C\,^3/_4 D$ reichend, erhalten.

Kresotingelb *G*[5]) und *R*[6]) färben in wässeriger Lösung Bromsilber wenig und sensibilisieren beide im Blaugrün, respective Blau. Das Maximum der Bromsilberwirkung erscheint nach *F* verschoben und die sensibilisierende Wirkung reicht beim Kresotingelb *G* über *b* gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums. Die Farbstoffe färben auch in starken Concentrationen die Gelatine nur wenig und der Farbstoff lässt sich leicht auswaschen.

Mikadogelb wirkt ähnlich wie Mikado-Orange. Das Bromsilbermaximum wird bis *F* verschoben.

Diamantgrün[7]), in Wasser mit blauer Farbe löslich. Ammoniak ändert die Farbe der Lösung in Rothviolett, Bromsilber wird von derselben wenig gefärbt.

Dieser Farbstoff wirkt sowohl im Blau sensibilisierend, wo er die Wirkungssphäre des Bromsilbers verstärkt, als auch (aber erst bei längerer Belichtung) im Roth, woselbst ein Band von *a* bis *C* mit dem Maximum bei *B* auftrat.

Alizarin-Sapirol *B*, grünschwarzes, nicht in Alkohol, wohl aber in Wasser lösliches Pulver. Die Lösung wird durch Ammoniak nicht verändert, färbt Bromsilber wenig. Der Farbstoff wirkt kräftig

---

[1]) Wahrscheinlich durch Kuppelung von Dehydrotoluïdin, respective Xylidin mit 1:8 Dioxynaphtalin (4) Sulfosäure erhalten (Loewenthal: «Handbuch der Färberei», II. Bd., pag. 914).

[2]) Tolidin $<$ β-Naphtoldisulfosäure *R* / Phenetol.

[3]) Dieselben werden aus Dehydrotoluïdinsulfosäure durch Behandeln mit Chlorkalk oder anderen Oxydationsmitteln erhalten.

[4]) $C_6H_4(COOH).N=N.C_6H_3OH.COOH$; Loewenthal, a. a. O., II. Bd., pag. 1084.

[5]) Benzidin $<$ Kresotinsäure / Kresotinsäure.

[6]) Tolidin $<$ Kresotinsäure / Kresotinsäure.

[7]) Azofarbstoff:

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ COOH \\ N=NC_{10}H_6N=NC_{10}H_6OH.SO_4Na. \end{cases}$$

im Blau, Maximum bei F. Bei längerer Belichtung werden in einem continuierlichen Bande, welches von A bis E reicht, zwei stärkere Streifen bei a und bei C erkennbar.

Coelestinblau B gibt stark verschleierte Negative und drückt die Blauempfindlichkeit der Platten; analog diesem Farbstoffe verhält sich das demselben verwandte Gallaminblau [1]).

Delfinblau B[2]). In Alkohol und Wasser löslicher Farbstoff; die wässerige Lösung färbt Bromsilber ziemlich kräftig. Sensibilisiert im blauen und blaugrünen Theile des Spectrums; das Maximum liegt bei $b\,^3/_4 F$, das Band schliesst sich an die Bromsilberwirkung unmittelbar an. Bei langer Belichtung continuierliche Wirkung bis A, mit undeutlichem Bande von C bis D reichend.

Diazurin B. Farbstoff unbekannter Constitution. In Alkohol und Wasser löslich; die blaue, wässerige Lösung wird von Ammoniak roth gefärbt; sie färbt Bromsilber und sensibilisiert kräftig, sowohl im Gelb bis Roth (Band von B bis $D\,^1/_4 E$, Maximum $C\,^1/_2 D$), als auch im Blaugrün und Blau (Band von E beginnend, Maximum bei $b\,^2/_3 F$).

Indonblau $2B$ und $2R$. Diese Farbstoffe bewirken bei normaler Concentration der Badeflüssigkeiten Schleierbildung. Sie färben Bromsilber kräftig. Mit Marke $2R$ werden bei starker Verdünnung (1:200.000) ohne Ammoniak klare Platten, welche bei gedrückter Blauempfindlichkeit ein Band, von B bis D reichend, mit dem Maximum bei C ergeben, erhalten.

Intensivblau[3]). In Alkohol leicht löslicher Farbstoff. Die wässerige Lösung färbt Bromsilber ziemlich stark und sensibilisiert Trockenplatten kräftig, sowohl im Blau (Verschiebung des Maximums nach F) als auch im Roth (Band von B bis $C\,^3/_4 D$ reichend, Maximum bei D).

Katigen-Indigo. Blaues, wasserlösliches Pulver. Die wässerige Lösung färbt Bromsilber kräftig und sensibilisiert continuierlich und (bei längerer Belichtung) kräftig von F bis A, macht aber in normaler Concentration die Platten schleierig.

Lazulinblau R. In Alkohol löslich. Die wässerige Lösung färbt Bromsilber ziemlich kräftig, bewirkt Schleierbildung. Sensibilisiert schwach von C bis D, Maximum $C\,^1/_2 D$.

Rosazurin G[4]) und B. Braunrothes Pulver, löslich in Wasser, nicht löslich in Alkohol. Die Lösung wird von Ammoniak fast nicht verändert und färbt neutrales Bromsilber stark. Bei mittleren Belichtungen kräftiges Band, von C bis E reichend, Maximum bei D. Blauwirkung überwiegt stark.

Direct Bronzebraun[5]). Braunes Pulver, in Alkohol unlöslich, leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung färbt Bromsilber wenig. Sensibilisiert Trockenplatten von B bis D, Maximum $C\,^1/_2 D$, bei mittleren Belichtungen, erhöht aber die Neigung der Platten zur Schleierbildung.

Chloraminbraun G. Wirkt, ähnlich dem Chloramingelb, sensibilisierend im Blau. Ähnliches gilt auch für das Mikadobraun.

Phenylblauschwarz N und Alizarin-Cyaninschwarz sensibilisieren nicht; letzterer Farbstoff drückt die Empfindlichkeit der Platten im Blau stark herab.

Farbenfabriken Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M.

Crocceïn $A. Z.$ wirkt nicht sensibilisierend.

Lanafuchsin SB wirkt als schwacher Sensibilisator im violetten Bezirke des Spectrums.

Toluylenroth wirkt als schwacher Sensibilisator bei längerer Belichtung continuierlich bis über C.

---

[1]) Beide sind Gallaminsäurederivate.

[2]) Derivat des Gallocyanins.

[3]) Constitution nicht veröffentlicht. Saurer Farbstoff.

[4]) Tolidin mit < Aethyl β-Naphtylaminsulfosäure F. / β-Naphtylaminsulfosäure F.

[5]) Directer Baumwollenfarbstoff, Constitution nicht veröffentlicht.

Imedialblau *C* löst sich nicht in Alkohol, in Wasser ist der Farbstoff löslich, die Lösung färbt Bromsilber schwach und sensibilisiert Trockenplatten bei kurzen Belichtungen wenig; bei längerer Belichtung und besonders bei kräftiger Anfangswirkung wurden fast vollkommen gleichmässig gedeckte Negative von *A* bis *H* erhalten. Leider ertheilt dieser Farbstoff den Platten eine gewisse Neigung zur Schleier- und Fleckenbildung.

Imedialbraun gibt eine schwache continuierliche Verlängerung des Spectrumbildes bis *A*.

Thiocarmin *R* gibt bei gedrückter Blauempfindlichkeit ein schmales, scharfes Band von *a* bis *B* mit dem Maximum $A\,{}^1/_2\,B$[1]).

Anthracitschwarz *B* wirkt nicht sensibilisierend.

Halbwollschwarz ist in Alkohol nicht, in Wasser leicht löslich, färbt Bromsilber wenig. Die wässerige Lösung sensibilisiert Trockenplatten schwach im Orange, Gelb und Roth, Band von *D* bis *C*, Maximum $D\,{}^1/_2\,C$.

Imedialbraun *B*, ein Farbstoff, welcher sich leicht in Wasser löst, Bromsilber stark färbt und, in etwas stärkerer Concentration unter Ammoniakzusatz verwendet, bei längerer Belichtung kräftig und gleichmässig von *A* bis über *E* sensibilisiert. Das Bromsilbermaximum erleidet eine scheinbare Verschiebung nach *F*, woselbst die stärkste Wirkung im ganzen Spectrum zu verzeichnen ist. Analog ist die Wirkung des Imedialschwarz *V* und unterscheidet sich dieselbe nur insoferne von jener des Imedialbraun, als keine Verschiebung des Bromsilbermaximums stattfindet.

Die beste Concentration ist bei dem Imedialschwarz *V* 1 : 5000, für Imedialbraun *B* 1 : 15.000 und 1% Ammoniak.

Farbstoffe der Badischen Anilin- und Sodafabriken in Ludwigshafen a. Rh.

So gut als ohne sensibilisierende Wirkung erwiesen sich die rothen Farbstoffe Orseilleroth *A*, Palatinroth *A*, Palatinscharlach *A*, 3*R*, 4*R*, Rosaflavin und Salmroth.

Thiazinroth *G* und *R*, zwei Farbstoffe, welche beide in Wasser leicht löslich sind und deren Constitution nicht veröffentlicht wurde, verhalten sich ganz verschieden als Sensibilisatoren. Während die Marke *G* erst bei längerer Belichtung sensibilisierend wirkt und ein schwaches Band mit dem Maximum $C\,{}^1/_2\,D$ liefert, ist die Marke *R* ein sehr kräftig wirkender Sensibilisator für den Bezirk von *B* bis *E* und das Maximum $C\,{}^4/_5\,D$. Bei längerer Belichtung ist die Wirkung eine panchromatische.

Pyraminorange *G* und *R* wirken sensibilisierend im Blau, woselbst sie eine Verstärkung der Bromsilberwirkung zur Folge haben. Dasselbe gilt für Baumwollgelb 5*G* und Wollgelb.

Blaugrün *S* bewirkt eine Verstärkung der Bromsilberwirkung.

Kryogenblau *G* ist ein in Wasser wenig löslicher Farbstoff. Die concentrierte wässerige Lösung wurde, auf das Vierfache mit Wasser verdünnt, nach Zusatz von 2% Ammoniak zum Sensibilisieren der Platten verwendet. Man erhält zwei schwache Bänder, eines von *B* bis *C*, das andere von $C\,{}^3/_4\,D$ bis $D\,{}^4/_5\,E$ reichend, mit dem Maximum bei $B\,{}^1/_2\,C$ und *D*.

Nachtblau[2]) färbt die Gelatine stark und bewirkt eine Verringerung der Blauwirkung bei starker Deckung.

Oxaminblau *B* wirkt als schwacher Sensibilisator, Band von *B* bis *D*, mit undeutlichem Maximum.

Kryogenbraun, in Wasser leicht löslicher Farbstoff, welcher Bromsilber nur schwach färbt. Die wässerige Lösung wirkt kräftig sensibilisierend im Blau (Verschiebung des Maximums gegen das

[1]) In dieser Beziehung ähnelt dieser Farbstoff gewissen Sorten von Capriblau, welche ein sehr scharfes, schmales Band bei *A* geben, ohne sonst sensibilisierend zu wirken.

[2]) Salzsaures Tetramethyltolyltriamidodiphenylnaphtylcarbinolanhydrid.

weniger brechbare Ende bis knapp vor *F*) und bei längerer Belichtung kräftig bei *C*, leider auch fördernd auf die Schleierbildung.

Oxaminmarron löst sich in Alkohol und Wasser. Die wässerige Lösung färbt Bromsilber mässig. Sensibilisiert von *B* bis $D\,{}^1\!/_2\,E$ (undeutliches Maximum).

Baumwollschwarz *B*, ein Azofarbstoff, dessen Constitution nicht veröffentlicht wurde. Löslich in Alkohol und Wasser. Die wässerige Lösung färbt Bromsilber stark. Der Farbstoff wirkt in ammoniakhaltiger Lösung schon bei grosser Verdünnung als kräftiger Sensibilisator. Gut gedecktes Band von *a* bis über *D*, mit dem deutlichen Maximum bei $B\,{}^1\!/_2\,C$.

Anthrachinonschwarz ist ein Schwefelfarbstoff unbekannter Constitution. Löst sich nicht in Alkohol, aber leicht in Wasser und wirkt bei längerer Belichtung continuierlich bis *B*, die Deckung ist hierbei eine kräftige.

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Alizaringranat *R* ist ein in ammoniakhaltigem Wasser mit rother Farbe löslicher Beizenfarbstoff, welcher Bromsilber nur wenig färbt und schwach sensibilisierend im weniger brechbaren Theile des Spectrums (bei langer Belichtung wird ein schwaches Band von *C* bis $D\,{}^1\!/_2\,E$ mit dem Maximum $D\,{}^1\!/_5\,E$ erhalten) wirkt. Eine ähnliche Wirkung wurde mit Granat in Teigform 20%ig und Azarin *S* erhalten; letzterer Farbstoff gibt bei langer Belichtung ein schwaches Band zwischen *D* und *E* (Maximum $D\,{}^1\!/_3\,E$).

Alizaringelb *GGW* und *N* ergaben nur eine Steigerung der Empfindlichkeit im Blau, ohne dass die Eigenwirkung des Bromsilbers beeinträchtigt wurde.

Naphthalingrün *V*[1]), leicht in Alkohol und Wasser löslich, färbt Bromsilber wenig. Bei längerer Belichtung wurden zwei sehr schmale deutliche Bänder bei *a* und zwischen *B* und *C* (Maximum $B\,{}^1\!/_2\,C$) erhalten.

Äthylblau *BF* sensibilisiert nicht, sondern drückt schon in starker Verdünnung (1:200.000) die Allgemeinempfindlichkeit des Bromsilbers stark herab. Interessant ist der Umstand, dass dieser Farbstoff Bromsilber kräftig färbt (wahrscheinlich verändert er sich dabei).

Höchster Neublau *O*, dem Wasserblau verwandter Farbstoff, wird von Ammoniak entfärbt, färbt Bromsilber wenig und gibt bei längerer Belichtung ein kräftiges Band von $C\,{}^1\!/_5\,D$ bis $B\,{}^2\!/_3\,D$ mit dem Maximum $C\,{}^1\!/_3\,D$.

Thioninblau *GO*[2]). In Alkohol und Wasser löslicher Farbstoff. Dem Methylenblau verwandt, färbt Bromsilber kräftig, wirkt aber selbst bei sehr geringer Concentration der Badeflüssigkeiten stark schleierbildend. Sensibilisierungsband von *B* bis *C* (Maximum $B\,{}^1\!/_2\,C$).

Dianilschwarz *N*. Der Farbstoff löst sich nicht in Alkohol, leicht in Wasser. Die Lösung wird von Ammoniak nicht gefällt und färbt Bromsilber ziemlich kräftig. Der Farbstoff gibt selbst bei sehr kurzen Belichtungen ein kräftiges Band von *B* bis vor *E* reichend (Maximum $C\,{}^3\!/_4\,D$). Bei längerer Belichtung erscheint ein zweites, ziemlich kräftiges Band bei *A*. Bei entsprechend langer Belichtung wird ein geschlossenes Band, von Infraroth (*Z*) bis ins Ultraviolett reichend, erhalten. Dieser Farbstoff ist einer der kräftigsten unter den bisher bekannten Rothsensibilisatoren und in seiner Wirkung dem Wollschwarz 4*B*[3]) sehr ähnlich.

---

[1]) Farbstoff, dessen Constitution nicht veröffentlicht wurde.

[2]) Chlorzinkdoppelsalz von Trimethyläthylthioninchlorid. (Loewenthal, a. a. O., pag. 732.)

[3]) Von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Chemische Fabrik vormals Santoz in Basel.

Trisulfonviolett *B*, violetter Farbstoff, in Alkohol nicht, in Wasser leicht löslich; färbt Bromsilber nur schwach und gibt erst bei längerer Belichtung ein Band von *C* bis *D* mit undeutlichem Maximum bei $C\,{}^1/_2\,D$.

Direct Indonblau *R*[1]). Blauschwarzes, nicht in Alkohol, leicht in Wasser lösliches Pulver. Die Lösung färbt sich auf Zusatz von Ammoniak violett, färbt Bromsilber wenig. Der Farbstoff sensibilisiert kräftig von *B* bis *D* (Maximum bei *C*).

Melogenblau *BH*[1]) verhält sich dem vorigen Farbstoffe sehr ähnlich, nur ist das Maximum gegen das brechbarere Ende etwas verschoben; es liegt bei $C\,{}^1/_5\,D$.

Trisulfonblau *B*[1]) und *R*[1]) löst sich in Alkohol nicht, leicht in Wasser; die Lösung färbt Bromsilber fast nicht. Die beiden Farbstoffe sind schwache Sensibilisatoren und wirken erst bei längeren Belichtungen. Marke *B* gibt ein Band von *B* bis $C\,{}^1/_2\,D$ (Maximum bei $D\,{}^3/_4\,C$), Marke *R* ein Band von $B\,{}^3/_4\,C$ bis $C\,{}^1/_2\,D$ (Maximum bei *C*). Beide verstärken die Wirkung im Blau wesentlich und geben klare Platten.

Brune pure sensibilisiert nicht und drückt die Allgemeinempfindlichkeit der Platten.

Trisulfonbraun *B*[1]) und *G*[1]). Marke *B* wirkt continuierlich bei längerer Belichtung bis *B* und besitzt die Eigenschaft des Trisulfonblau, die Deckung in Blau zu verstärken. Marke *G* gibt überdies ein deutliches Band von *C* bis $C\,{}^1/_2\,D$ (Maximum $C\,{}^1/_3\,D$) bei längerer Belichtung.

Direct-Schwarz *V*[1]) verhält sich dem Trisulfonbraun *R* sehr ähnlich; bei längerer Belichtung verwaschenes Band von *C* bis über *D* mit undeutlichem Maximum bei $C\,{}^1/_2\,D$).

Farbwerk Mühlheim, vormals Leonhard & Co. in Mühlheim i. E.

Mikado-Orange *GO* und 3 *RO*[2]) sensibilisiert nicht im weniger brechbaren Theile des Spectrums, ertheilt den Platten Neigung zur Schleierbildung bei Verstärkung der Schwärzung im Blau und Violett.

Orange *TA*[2]) löst sich mit rothbrauner Farbe in Wasser, auch in Alkohol löslich. Färbt Bromsilber wenig. Kräftiger Sensibilisator; schon bei kurzer Belichtung tritt ein kräftiges Band mit dem Maximum bei $D\,{}^1/_5\,E$ auf, welches bei längerer Belichtung von *C* bis *E* reicht und sich an das Band im Blau anschliesst, so dass ein geschlossenes Band von *C* bis *H* resultiert.

Brillantgelb[3]) färbt Bromsilber fast nicht, sensibilisiert schwach continuierlich, verlängert das Spectrumbild; über *H*, dürfte also im Ultraviolett sensibilisieren.

Ähnlich verhalten sich Mikadogelb *G* und Mikadogoldgelb 8 *G*. Der letztere Farbstoff verstärkt überdies die Blauwirkung beträchtlich, was auch bei Solidgelb *G* der Fall ist.

Eboligrün *F*[1]), ein in Wasser leicht löslicher grüner Farbstoff, färbt Bromsilber kräftig. Guter Sensibilisator, wirkt schon bei kurzer Belichtung. Band von *a* bis $D\,{}^1/_4\,E$ (Maximum bei $B\,{}^1/_2\,C$). Gibt klare Negative.

Cressylblau 2 *BS*, dem Capriblau verwandter Farbstoff. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die blaue Lösung wird von Ammoniak roth gefärbt und färbt Bromsilber kräftig. Schmales Band von $a\,{}^1/_2\,B$ bis $B\,{}^1/_2\,C$ (Maximum bei *B*). Die Platten geben nicht völlig reine Negative.

Eboliblau *R* färbt Bromsilber wenig, wirkt continuierlich, aber erst bei längerer Belichtung von *B* bis *Eb*, an das Eigenspectrum des Bromsilbers anschliessend.

---

[1]) Constitution nicht veröffentlicht worden.

[2]) Wird, wie die verschiedenen Sorten von Mikadogelb, durch Kochen von Paranitrotoluolsulfosäure mit Alkalien in Gegenwart verschiedener oxydabler Substanzen bereitet. (Loewenthal, a. a. O., pag. 893.)

[3]) Diamidostilbendisulfosäure $<$ Phenol. / Phenol.

Toledoblau V[1]), wasserlöslicher Farbstoff, färbt Bromsilber wenig, gibt verschleierte Negative. Bei längerer Belichtung tritt ein sehr schmales Band bei B mit daran schliessender schwacher continuierlicher Sensibilisierung auf. Die Blauwirkung wird vergrössert.

Akmébraun[1]), Azofarbstoff, in Alkohol und Wasser löslich, färbt Bromsilber wenig. Gibt etwas schleierige Negative. Bei kurzer Belichtung tritt ein schmales Band bei $C^2/_3D$ auf, bei längerer Belichtung kommt ein zweites mit dem Maximum $B^1/_4C$ hinzu und bei sehr langer Belichtung ein drittes (Maximum $D^1/_3E$). Alle drei Bänder sind schmal und die ersten sehr scharf, während das dritte undeutlich ist.

Mikadobraun $2B$ und M sensibilisieren schwach continuierlich. Bei Marke $2B$ tritt ausser der Verlängerung der Bromsilberwirkung ein schmales Band bei $B^1/_3C$ auf.

Pegubraun G[1]), in Wasser löslich, färbt Bromsilber fast nicht. Schwacher Sensibilisator. Bei längerer Belichtung Band von B bis über D (Maximum bei $C^1/_3D$ undeutlich). Gibt Anlass zur Schleierbildung; verstärkt die Eigenwirkung des Bromsilbers beträchtlich.

Walkbraun B[1]) und G[1]), in Wasser und Alkohol lösliche Farbstoffe. Die gelbbraune Lösung färbt Bromsilber nur wenig und ändert auf Zusatz von Ammoniak die Farbe nicht. Beide Farbstoffe bewirken eine Verstärkung der Blauwirkung. Marke B wirkt bei langer Belichtung continuierlich schwach sensibilisierend bis C; Marke G zeigt ein ziemlich scharfes, sehr schmales Band bei $B^1/_5D$.

Domingo-Chromschwarz M[1]). Wasserlöslicher Farbstoff. Die dunkelviolette Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak blau und färbt Bromsilber ziemlich gut. Mittelmässiger Sensibilisator, bei längerer Belichtung tritt ein Band von a bis $C^1/_2D$ (Maximum bei $B^1/_2C$) auf; die Blauwirkung des Bromsilbers wird verstärkt und die Deckung eine kräftigere.

Farbenfabriken J. R. Geigy in Basel.

Chicago-Orange[2]), braunes Pulver mit braunoranger Farbe, in Alkohol und Wasser löslich, färbt Bromsilber ziemlich leicht. Sensibilisiert schwach im weniger brechbaren Theile des Spectrums; erst bei längerer Belichtung wird ein undeutliches Band, von B bis $C^3/_4D$ reichend, erhalten. Dagegen bewirkt der Farbstoff eine Verstärkung der Blauwirkung der Platten.

Diphenylorange[1]) wirkt ebenso wie das dem Chicago-Orange verwandte Arnika[3]), welch letzteres Bromsilber ziemlich stark färbt; nur im blauen Bezirke des Spectrums sensibilisierend.

Diphenylgrün[1]), fast schwarzes Pulver, in Wasser mit gelbgrüner Farbe löslich. Die Lösung färbt Bromsilber ziemlich gut. Absorbiert das Licht im Roth und Violett. Sensibilisiert bei längerer Belichtung ziemlich kräftig; Band von B bis C (Maximum $B^1/_2C$); kräftige Verstärkung der Deckung im Blauviolett.

Diphenylblau[1]), in Alkohol und Wasser löslicher Farbstoff, färbt Bromsilber. Bewirkt schon bei kurzer Belichtung ausser einer Verstärkung der Eigenwirkung des Bromsilbers das Auftreten eines breiten Bandes, von C bis F reichend, mit dem Maximum bei D.

Diphenylindigoblau, blauschwarzes Pulver, in Alkohol und Wasser mit rothblauer Farbe löslich; färbt Bromsilber kräftig und sensibilisiert kräftig sowohl im Blauviolett als auch im Roth und Gelb. Kräftiges Band von B bis $C^3/_4D$ (Maximum bei C) und (erst bei längerer Belichtung) kräftig auftretendes Band mit dem Maximum $D^1/_3E$.

---

[1]) Constitution nicht veröffentlicht worden.

[2]) $C-C_6H_5(SO_3Na)NO$
$|||$
$C-C_6H_3(SO_3Na)N=NC_6H_4.C_6H_4NH_2$.

[3]) $C-C_6H_5(SO_3Na)NO$
$|||$
$C-C_6H_3(SO_3Na)N=NC_6H_4.OH$ (Loewenthal, a. a. O., pag. 905).

Diphenylviolett[1]), in Wasser und Alkohol mit fuchsinrother Farbe löslich, färbt Bromsilber wenig, sensibilisiert gut. Wirkung im Blau und im Roth. Band von $C\,{}^1/_5 D$ bis $C\,{}^4/_5 D$ (Maximum $C\,{}^1/_2 D$), bei längerer Belichtung tritt ein zweites schwächeres Band bei $D\,{}^1/_4 E$ auf.

Diphenylbraun[1]) wirkt nur im Blau und Violett verstärkend.

Terra Cotta F[2]), löslich in Alkohol und Wasser, färbt Bromsilber, wirkt im Blau und Violett. Im weniger brechbaren Theile gibt dieser Farbstoff erst bei langer Belichtung ein undeutliches Band bei C bis $D\,{}^1/_2 E$.

Diphenylblauschwarz[1]) ist ein schwarzviolettes Pulver, in Alkohol unlöslich, dagegen in Wasser leicht mit dunkelvioletter Farbe löslich. Die Lösung färbt Bromsilber schwach und wirkt ziemlich kräftig sensibilisierend, sowohl im Blauviolett als auch im Roth. Schon bei kurzer Belichtung erhält man ein ziemlich kräftiges Band, von $B\,{}^1/_2 C$ bis $C\,{}^3/_4 D$ reichend (Maximum bei $C\,{}^1/_5 D$).

Diphenylechtschwarz[1]) ist ein fast schwarzes Pulver, welches sich in Wasser mit violettschwarzer Farbe löst. Es färbt Bromsilber. Die Lösung 1:3000 mit 2% Ammoniak ertheilt Trockenplatten eine gute orthochromatische Wirkung. Kräftiges Band, bei mittleren Belichtungen schon von a bis über D reichend (Maximum bei C). Kräftige Deckung im Blau und Violett.

Eklipsschwarz[1]) ist ein Schwefelfarbstoff; es bildet schwarze pechartige Stücke, welche nach Schwefelwasserstoff riechen. Die blauschwarze ammoniakalische Lösung sensibilisiert bei starker Verdünnung (wegen der Neigung zur Schleierbildung bei den damit behandelten Platten) bis über A ins Infraroth. Das Sensibilisierungsband beginnt vor A und reicht bis $B\,{}^1/_2 C$ (Maximum $A\,{}^1/_2 a$). Die Platten zeigen Neigung zum Rothschleier.

Ähnlich dem Diphenylechtschwarz wirkt das Isodiphenylschwarz R. Dasselbe löst sich in Wasser mit violettschwarzer Farbe, verträgt Ammoniakzusatz. Die Lösung färbt Bromsilber ziemlich stark und sensibilisiert kräftig. Man erhält schon bei kurzen Belichtungen ein Band, von a bis über D reichend, mit dem Maximum bei C. Ausserdem findet eine Verstärkung der Wirkung im Bereiche der Bromsilberwirkungssphäre statt. Die Platten arbeiten dabei sehr klar. Ganz analog verhält sich das Polyphenylschwarz B.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

Columbia-Echtscharlach $4B$[1]). Schwacher Sensibilisator. Die rothe Lösung färbt Bromsilber wenig. Erst bei längerer Belichtung erhält man ein undeutliches Band von $C\,{}^1/_2 D$ bis $D\,{}^3/_4 E$ (Maximum bei D). Dabei wird die Gelatineschicht ziemlich stark roth gefärbt.

Erica $2B$ sensibilisiert fast nicht. Desgleichen Salmroth.

Columbiagrün[3]). Violettschwarzes Pulver, löst sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe, färbt Bromsilber stark und ist ein kräftiger Sensibilisator, welcher selbst in stark verdünnten Lösungen und bei kurzer Belichtung ein kräftiges Band mit dem Maximum bei B gibt. Bei längerer Belichtung erhält man ein Band von A bis über D reichend und erhöhte Deckung im Blau und Violett. Man darf nur stark verdünnte Lösungen anwenden, da die Platten sonst zur Schleierbildung neigen.

Auch das Columbiablau G, welches aber Bromsilber nur schwach färbt, ist ein ziemlich kräftiger Sensibilisator, der bei mittlerer Belichtung ein Band von B bis ${}^3/_4 D$ (Maximum bei C) gibt.

Erieblau B, graublaues Pulver, in Wasser mit blauer Farbe löslich, färbt Bromsilber wenig. Es wirkt erst bei längerer Belichtung. Band von a bis über C reichend, ohne ausgesprochenes Maximum.

---

[1]) Farbstoff, dessen Zusammensetzung nicht veröffentlicht wurde.

[2]) Primulin / Naphtionsäure > m-Phenylendiamin.

[3]) Benzidinfarbstoff (Nietzky: «Chemie der organischen Farbstoffe», pag. 79).

Columbiabraun *R*, braunes in Wasser lösliches Pulver. Die Lösung färbt Bromsilber wenig. Sensibilisiert erst bei längerer Belichtung. Band von *B* bis $C^3/_4 D$, dann schwächere Wirkung, welche sich an die Bromsilberwirkung anschliesst.

Chromanilbraun 2 *G*, schwarzes Pulver, löst sich in Wasser mit brauner Farbe, desgleichen in Alkohol, und färbt Bromsilber. Die wässerige Lösung sensibilisiert Trockenplatten ziemlich kräftig. Band von *D* bis $D^3/_4 E$ reichend (Maximum $C^4/_5$ D).

Sambesibraun 2 *G*, grauviolettes Pulver, in Wasser mit brauner Farbe löslich. Wirkt als kräftiger Sensibilisator für Roth und Gelb; bei längerer Belichtung kräftiges Band von *A* bis $D^4/_5 E$ (Maximum bei $C^1/_4 D$).

Anhang.

Ein insoferne interessanter Farbstoff, als derselbe im Blaugrün sehr kräftig sensibilisiert, ist das Auracin *G* der Farbwerke vormals Fr. Bayer & Comp. in Elberfeld.

Dieser Farbstoff wirkt selbst in stark verdünnten Lösungen (1:25000) kräftig; bei einer Concentration von 1:8500 erhält man bei stark gedrückter Blauwirkung ein kräftiges Band von $D^1/_2 E$ bis über *F* mit dem Maximum bei $b^1/_3 F$.

Das Auracin gestattet die gleichzeitige Verwendung von Eosinfarbstoffen, wodurch man sowohl im Gelbgrün als im Blaugrün empfindliche Platten erzielen kann.

Das von der Firma vormals Meister, Lucius, Brüning & Comp. in den Handel gebrachte Dianilgrün *G* sensibilisiert im Roth. Band von *a* bis an die Bromsilberwirkung, Maximum $B^1/_2 C$. Bei langer Belichtung tritt ein schwaches schmales Band im Ultraroth auf.

Wirkung einiger gelber Farbstoffe als Sensibilisatoren für Bromsilbergelatine im sichtbaren Theile des Spectrums.

Von

E. Valenta.

(«Photographische Correspondenz», 1902, pag. 155.)

Die gelben Theerfarbstoffe, welche bisher von mir untersucht worden sind, lassen sich bezüglich ihres Verhaltens als optische Sensibilisatoren für den sichtbaren Theil des Spectrums bei Bromsilbergelatinetrockenplatten in mehrere Gruppen bringen.

Die erste derselben umfasst alle jene, welche so gut wie kein Sensibilisierungsvermögen besitzen oder erst bei längerer Belichtung ein continuierliches Band geben, welches sich, an die Wirkungssphäre des Bromsilbers anschliessend, gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums erstreckt, ohne die Kraft jener Zone zu erreichen. In diese Gruppe gehören die meisten gelben Farbstoffe, zum Beispiel das Polychromin, Arnika (Geigy), Säuregelb, Indischgelb, Afghangelb, Walkgelb (Holliday), Mikadogelb, Azogelb (Mühlheim), Chloramingelb, Chromgelb, Diamantflavin (Bayer) u. a.

Eine zweite Gruppe von gelben Farbstoffen gibt, ohne die eigentliche Wirkung der Bromsilbergelatineplatte zu schwächen, ein kräftig hervortretendes Band mit dem Maximum zwischen F und D, so dass dasselbe sich eng an die Wirkungssphäre der Bromsilbergelatine anschliesst, wodurch bei entsprechend langer Belichtungszeit ein gleichmässig starkes, kräftiges, von $D\,{}^1/_2\,E$ bis über H reichendes Band erhalten wird.

Hierher gehören zum Beispiel Nitrophenin (Clayton), dann das Thiazolgelb (Bayer[1]), das Titangelb (Holliday[2]) u. a.

Die dritte Gruppe von gelben Farbstoffen, welche als Grünsensibilisatoren wirken, ist die interessanteste. Sie umfasst unter anderen die gelben Acridinfarbstoffe und zwei einander sehr ähnliche gelbe Theerfarben der Firma Holliday & Sons: «Baumwollgelb II» und «Canariengelb».

Durch die Behandlung mit diesen Farbstoffen tritt bei Bromsilbergelatineplatten eine (scheinbare) Verschiebung des Bromsilbermaximums nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums ein. Bei Chrysanilin, einem gelben Acridinfarbstoff, dessen sensibilisierende Wirkung man seit längerer Zeit kennt,

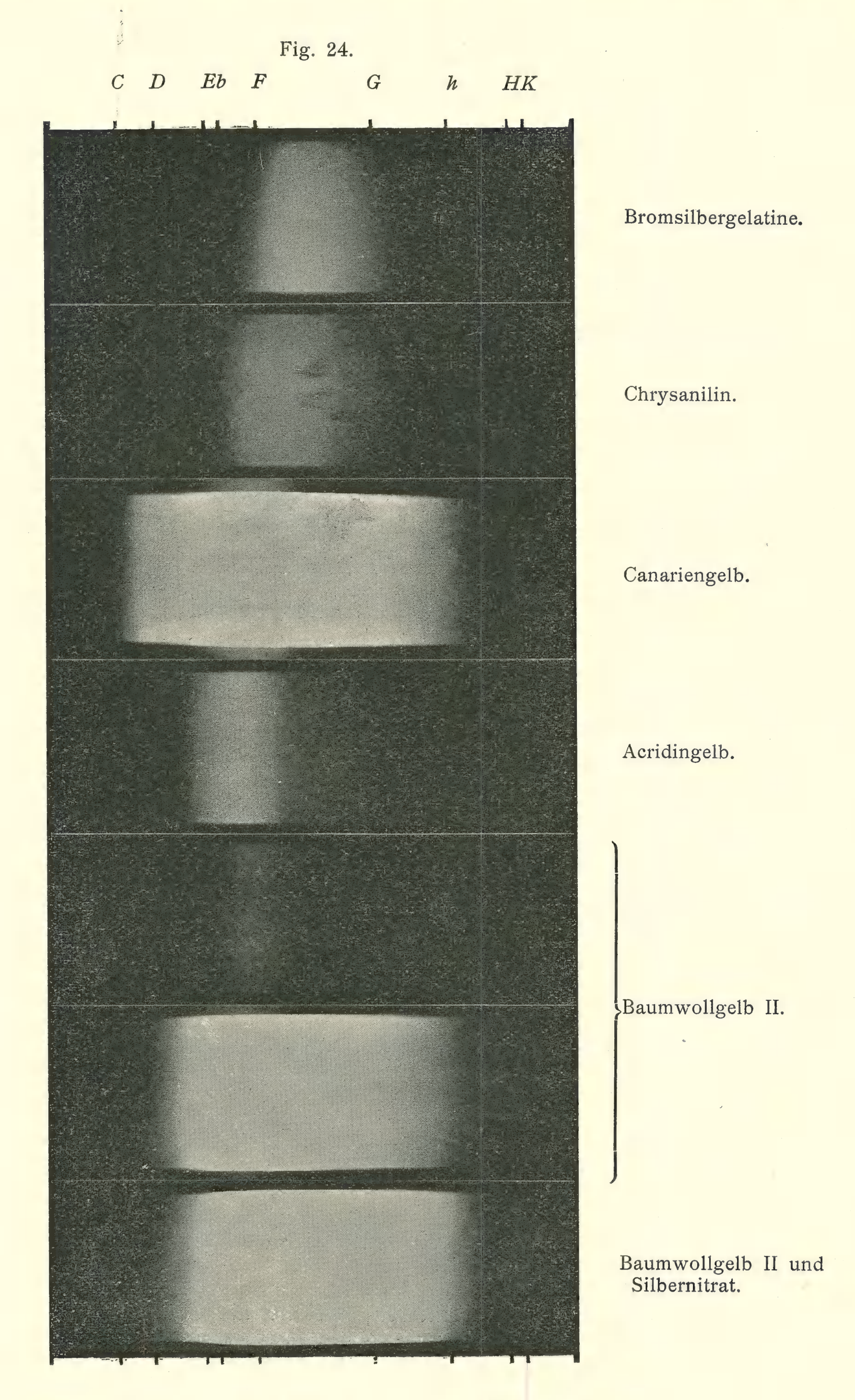
---

[1]) Diazoamidoverbindung aus diazotiertem Paranitranilin und Dehydrotoluidinsulfosäure. «Handbuch der Färberei» von Knecht, Rawson und Löwenthal, 1900, I. Band, pag. 903.

[2]) Diazoamidoverbindung aus diazotierter Dehydrotoluidinsulfosäure und Dehydrothiotoluidinsulfosäure. Analoge Farbstoffe sind Claytongelb und Turmerin, welche auch in derselben Weise wirken.

ist diese Verschiebung, welche von Lohse[1]) bereits 1884 constatiert wurde, nur sehr gering. Das Maximum der Lichtwirkung liegt noch zwischen *F* und *G*. Viel weiter geht diese Verschiebung bei den übrigen

Fig. 24.



Sensibilisierende Wirkung einiger gelber Farbstoffe auf Bromsilbergelatine.
Spectrumphotographie, aufgenommen mit dem kleinen Steinheil'schen Glasspectrographen bei Gaslicht.

der genannten gelben Farbstoffe, und zwar am weitesten bei dem von J. M. Eder und dem Verfasser im Jahre 1894 untersuchten und als Sensibilisator für Grünblau empfohlenen Acridingelb. Dieser Farb-

[1]) «Photographisches Archiv», 1887, pag. 221.

stoff wird in gesättigter alkoholischer Lösung zu gleichen Theilen mit Wasser verdünnt, ohne Ammoniakzusatz zum Baden der Trockenplatten verwendet. Die Gelatineschicht wird bei diesem Vorgange ziemlich stark gelb gefärbt und man erhält, da die Maximalwirkung des Bromsilbers durch die Schirmwirkung der gefärbten Gelatine gedrückt wird, eine scheinbare Verschiebung des Maximums gegen Grün (Fig. 24). Das Maximum der sensibilisierenden Wirkung liegt zwischen b und F und erst bei sehr langen Belichtungen kommt das Bromsilbermaximum zur Geltung.

In ganz ähnlicher Weise, aber viel kräftiger sensibilisierend, wirken zwei Farbstoffe der Firma Holliday & Sons, das Canariengelb und das Baumwollgelb II, deren chemische Constitution mir leider nicht bekannt ist. Beide Farbstoffe sind ziemlich lichtunecht und es verändert das Farbpulver im Glase bereits an den vom Lichte getroffenen Stellen die Farbe, indem es verblasst. Beide färben Bromsilber, welches durch Fällung mit einem Überschusse von Bromsalz erhalten wurde, intensiv gelb, und es genügen 5 bis 10 Theile der Lösung 1:500 auf 100 Theile Wasser, um Trockenplatten kräftig für den Bezirk $D\ {}^1/_2\ E$ bis ins Ultraviolett zu sensibilisieren. Dabei liegt das Maximum der Sensibilisierung zwischen b und F; bei Canariengelb ist dasselbe näher bei F gelegen und es tritt überdies ein zweites Sensibilisierungsband zwischen C und D auf, so dass bei sehr langer Belichtung fast ein geschlossenes Band, von C bis ins Ultraviolett reichend, erhalten wird. Die mit diesen Farbstoffen sensibilisierten Platten haben im Gegensatze zu mit Acridingelblösung sensibilisierten Platten die angenehme Eigenschaft, die gelbe Farbe beim Waschen vollkommen abzugeben, so dass Negative mit ungefärbter Gelatineschicht resultieren.

Die mit diesen Farbstoffen sensibilisierten Platten zeigen das Minimum der Sensibilisierung im Blaugrün, welches die meisten optischen Sensibilisatoren geben, nicht, was bei spectralanalytischen Untersuchungen, sowie für die Zwecke des Farbendruckes unter Umständen von Wert ist.

Die Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums bei den mit Farbstoffen dieser Gruppe behandelten Trockenplatten hat ihren Grund in der Verwendung ziemlich concentrierter Farbstofflösungen als Sensibilisierungsbäder, wodurch sowohl Schicht als auch Bromsilber intensiv gelb gefärbt werden und, als Lichtfilter wirkend, die Wirkung im Blau dämpfen. Setzt man zum Beispiel bei Verwendung von Baumwollgelb, welches unter den Farbstoffen dieser Gruppe die kräftigste sensibilisierende Wirkung besitzt, dem Sensibilisierungsbade etwas Silbernitratlösung zu, so wird die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers gehoben, und zwar so stark, dass das Bromsilbermaximum dasjenige der Sensibilisierung fast übertrifft.

Man erhält auf diese Art Platten (s. Figur 24), welche von b bis H ein fast gleichförmiges Band aufweisen; leider aber wächst durch die Behandlung mit Silbernitrat nicht nur die Empfindlichkeit, sondern auch die Neigung zur Schleierbildung wird eine gesteigerte, so dass für praktische Zwecke der Farbstoff besser ohne den genannten Zusatz zu verwenden wäre.

Das Sensibilisierungsvermögen einiger Farbstoffe der Cyaningruppe auf Bromsilbergelatine.

Von

E. Valenta.

(«Photographische Correspondenz», 1903, pag. 359.)

Das Cyanin (Chinolinblau) ist einer der ältesten Rothsensibilisatoren; es ertheilt den Trockenplatten, welche in der Lösung des Farbstoffes gebadet werden, eine Empfindlichkeit für die orangerothen und gelbgrünen Strahlen. Man erhält bei längerer Belichtung ein kräftiges Band von B bis ins Violett mit einem Minimum bei $E\,^1/_3F$ und zwei Maximas, einem schwachen bei $E\,^3/_4D$ und einem kräftigen bei $D\,^1/_2\,C$[1]. Ein grosser Nachtheil dieses Farbstoffes ist die relativ geringe Empfindlichkeit im Gelbgrün bei überhaupt nicht allzugrosser Gesammtempfindlichkeit; H. W. Vogel combinierte das Cyanin mit Chinolinroth, und so entstand das Azalin[2], welches trotz des ziemlich ausgedehnten Sensibilisierungsbandes leider die Gesammtempfindlichkeit der Trockenplatten stark herabdrückt.

Ausser dem Chinolinblau sind eine Anzahl von Chinolinfarbstoffen bekannt geworden, ohne Bedeutung für die Zwecke der Färberei zu gewinnen, da denselben grosse Lichtunbeständigkeit anhaftet. So stellte unter Anderen Spalteholz einen rothvioletten Farbstoff dar, das Chinaldin-Chinolincyaninaethyljodid, welchen Farbstoff Professor Miethe auf sein Sensibilisierungsvermögen spectroskopisch untersuchte und, nachdem er dessen Wert als Sensibilisator für Trockenplatten erkannt hatte, denselben unter der Bezeichnung «Aethylroth» zur Herstellung panchromatischer Platten empfahl. Der Letztgenannte untersuchte ferner gemeinsam mit Dr. Traube einige Homologen dieses Körpers. Diese Farbstoffe geben eine kräftige Wirkung im Orangeroth, Gelb und Grün, welche sich bei nur etwas längeren Belichtungen an die Bromsilberwirkung so anschliesst, dass das sehr schwache Minimum im Blaugrün bei der Fraunhofer'schen Linie F kaum mehr erkennbar ist.

Dr. König in Höchst a. M. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning) stellte eine grössere Anzahl von neuen Farbstoffen der Cyaningruppe dar. Ich habe diese Präparate, welche Herr Dr. König so liebenswürdig war, der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt zur Verfügung zu stellen, einer spectrographischen Prüfung unterzogen, und zwar wurden folgende Farbstoffe geprüft und sowohl bezüglich des Absorptionsvermögens als auch der sensibilisierenden Wirkung auf Trockenplatten untersucht:

---

[1]) Eder: «Photographie mit Bromsilbergelatine», 1902, pag. 182.

[2]) S. Eder: «Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik», 1887, pag. 310; «Photographische Correspondenz», 1886, pag. 335.

1. Lepidin-*m*-Toluchinolincyaninaethyljodid;
2. Lepidin-*p*-Toluchinolincyaninaethyljodid;
3. *p*-Toluchinaldin-*p*-Toluchinolincyaninmethyljodid;
4. *p*-Toluchinaldin-*p*-Toluchinolincyaninaethyljodid;
5. *p*-Toluchinaldin-Chinolincyaninmethyljodid;
6. *p*-Toluchinaldin-Chinolincyaninaethyljodid;
7. Chinaldin-*p*-Toluchinolincyaninmethyljodid;
8. Chinaldin-*p*-Chlorchinolincyaninaethyljodid;
9. *p*-Toluchinaldin-*p*-Chlorchinolincyaninaethyljodid;
10. Chinaldin-*p*-Methoxychinolincyaninaethyljodid;
11. *p*-Toluchinaldin-Methoxychinolincyaninaethyljodid;
12. *p*-Toluchinaldin-*p*-Bromchinolincyaninaethyljodid.

Die Untersuchung der Absorptionsspectren dieser Cyaninfarbstoffe wurde mittelst eines Krüss'schen Spectralapparates im sichtbaren Theile und mittelst eines Rowland'schen Concavgitters im ultravioletten Theile vorgenommen. Diesen Untersuchungen zufolge lassen sich die geprüften Farbstoffe in zwei Gruppen bringen, deren erste die Lepidin enthaltenden und deren zweite die übrigen Farbstoffe umfasst.

Die lepidinhaltigen Farbstoffe lösen sich in Alkohol mit blauer Farbe; die Lösungen zeigen bei genügender Verdünnung ein kräftiges Absorptionsband von $\lambda = 625$ bis $\lambda = 574$ mit dem Maximum circa bei $\lambda = 591$, daneben ein zweites schwächeres Band, dessen Maximum bei Lepidin-*m*-Toluchinolincyaninaethyljodid circa bei $\lambda = 558\ \mu\mu$ und bei dem Lepidin-*p*-Toluchinolincyaninfarbstoffe bei $\lambda = 545$ liegt. Die übrigen untersuchten Cyaninfarbstoffe geben violette Lösungen und weisen sämmtlich im weniger brechbaren Theile (Orange, Gelbgrün) zwei Absorptionsbänder auf, deren Maxima circa bei $\lambda =$ 560 bis 573 und 520 bis 525 liegend gefunden wurden.

Die Prüfung der in Rede stehenden Farbstoffe auf deren Sensibilisierungsvermögen wurde in der Weise durchgeführt, dass die betreffenden Substanzen 1 : 1000 in Alkohol (oder Alkohol + Wasser) gelöst wurden. Von dieser Lösung wurden 4 cm^3 auf 200 cm^3 Wasser nebst 2 cm^3 Ammoniak gegeben und die Platten 3 Minuten gebadet, mit Wasser abgespült, trocknen gelassen und belichtet. Die Belichtung wurde im kleinen Glasspectrographen von Steinheil bei Gaslicht in der von mir bereits früher beschriebenen Weise durchgeführt, und einzelne Farbstoffe, welche ganz besonders brauchbar erschienen, ausserdem mit einem Instrumente von grösserer Dispersion (Gitterspectrograph) im Sonnenlichte untersucht. Die in der Figur 25 abgebildeten Spectren sind unter den untersuchten Farbstoffen ausgewählt. Zum Vergleiche der Wirkung ist auch das Spectrum auf einer mit Miethe's Aethylroth (Chinaldin-Chinolincyaninaethyljodid) sensibilisierten Trockenplatte aufgenommen und in der Figur abgebildet, wie es bei einer relativ kurzen (für alle Farbstoffe gleich gewählten) Belichtungszeit erhalten wurde.

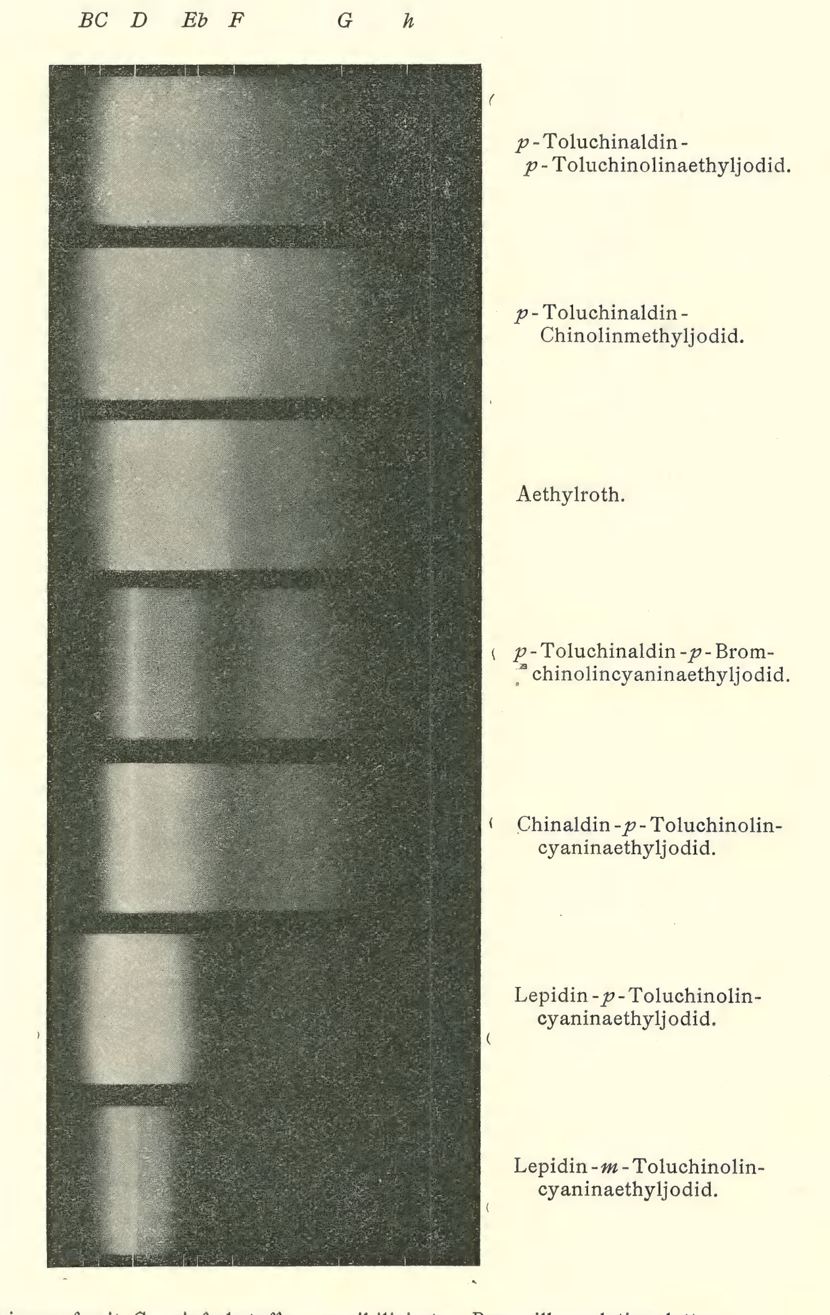
Im folgenden sind die Resultate der spectrographischen Prüfung der untersuchten Farbstoffe wiedergegeben.

1. Lepidin-*m*-Toluchinolincyaninaethyljodid. Bei sehr kurzer Belichtung erhält man ein kräftiges Sensibilisierungsband von $C\,^1/_5 D$ bis $D\,^2/_3 E$ mit dem Maximum bei $C\,^1/_2 D$. Bei etwas längerer Belichtung verbreitert sich das Band; es reicht dann von $B\,^1/_2 C$ bis E, und man kann ein zweites schwaches Maximum bei $D\,^2/_5 E$ erkennen, während bei langen Belichtungen ein sehr kräftiges Band von a bis b mit dem (scheinbaren) Maximum bei D erhalten wird, welches sich an die Bromsilberwirkung nicht unmittelbar anschliesst, sondern von derselben durch ein deutliches Minimum (b bis F) getrennt wird.

2. Lepidin-*p*-Toluchinolincyaninaethyljodid verhält sich dem obigen Farbstoff sehr ähnlich, nur ist die Empfindlichkeit im weniger brechbaren Theile beiläufig 3 bis 4mal so gross und das Sensibilisierungsband reicht schon bei kurzer Belichtung von B bis über E.

3. *p*-Toluchinaldin-*p*-Toluchinolincyaninmethyljodid. Bei kurzer Belichtung ist das Minimum bei F fast nicht mehr zu constatieren; das Band erscheint continuierlich von C bis G. Man bemerkt ein Maximum unmittelbar vor D, ein sehr schwaches Minimum bei $D^1/_2E$ und ein zweites

Fig. 25.



Spectrumphotographien auf mit Cyaninfarbstoffen sensibilisierten Bromsilbergelatineplatten, mittelst des kleinen Steinheil'schen Glasspectrographen bei Gaslicht aufgenommen.

sich an die Bromsilberwirkung fast unmittelbar anschliessendes Maximum bei $D^3/_4E$. Bei längerer Belichtung reicht das Band von B bis über h. Die Platten neigen etwas zur Schleierbildung.

4. *p*-Toluchinaldin-*p*-Toluchinolincyaninaethyljodid. Der Farbstoff sensibilisiert Trockenplatten sehr kräftig; er gibt selbst bei sehr kurzer Belichtung bereits ein geschlossenes Band, in welchem sich ein Maximum bei D, ein sehr schwaches, undeutliches, darauffolgendes Minimum bei $D^1/_2E$ und ein weiteres Maximum vor E erkennen lassen. Dann folgt ein schwaches Minimum hinter F, an das

sich die Bromsilberwirkung anschliesst. Bei etwas längerer Belichtung verschwinden die Minima, und man kann nur mehr ein sehr kräftiges, von $B\,{}^1\!/_2\,C$ bis über h reichendes Band mit einem Maximum bei D unterscheiden. Der Farbstoff ist bei seiner grossen Wirksamkeit und grossen Ausgiebigkeit sehr gut zur Herstellung von panchromatischen Platten zu verwenden. Die Wirkung dieses Farbstoffes bei kurzer Exposition ist aus der Figur ersichtlich.

5. *p*-Toluchinaldin-Chinolincyaninmethyljodid ist in seiner Wirkung dem vorigen Farbstoff sehr ähnlich. Bei kurzer Belichtung (s. Fig. 25) erhält man bereits ein geschlossenes Band von $B\,{}^1\!/_2\,C$ bis gegen h, in welchem das Maximum vor D, ein darauffolgendes undeutliches Minimum bei $D\,{}^1\!/_3\,E$ und ein weiteres Maximum bei $D\,{}^2\!/_3\,E$ zu erkennen sind. Bei längerer Belichtung reicht die Wirkung bis B und darüber.

6. *p*-Toluchinaldin-Chinolincyaninaethyljodid ist dem vorhergehenden bezüglich sensibilisierender Wirkung sehr ähnlich, doch kommt bei diesem Farbstoffe die Blauwirkung weit mehr zur Geltung, und das Maximum bei F ist bei mittleren Belichtungen noch gut erkennbar, auch reicht die Wirkung im Orangeroth weniger weit als bei der Methylverbindung.

7. Chinaldin-*p*-Toluchinolincyaninmethyljodid wirkt dem *p*-Toluchinaldin-Chinolincyaninmethyljodid sehr ähnlich. Bei sehr kurzer Belichtung erhält man bereits ein geschlossenes Band von $B\,{}^1\!/_2\,C$ bis gegen h, in dem sich ein Maximum vor D, ein schwaches Minimum bei $D\,{}^1\!/_3\,E$ und ein Maximum bei $D\,{}^2\!/_3\,E$ erkennen lassen. Bei längeren Belichtungen erhält man ein Band von B bis H mit einem Maximum bei D.

8. Chinaldin-*p*-Toluchinolincyaninaethyljodid lässt, selbst bei längerer Belichtung, stets ein Minimum bei F ($b\,{}^1\!/_2\,F$ bis $F\,{}^1\!/_5\,G$) erkennen, sensibilisiert aber sehr kräftig im Orange, Gelb und Grün von $C\,{}^1\!/_3\,D$ bis $b\,{}^1\!/_2\,F$, in welchem Bande zwei Maxima (knapp vor D und bei $D\,{}^3\!/_4\,E$) auftreten (s. Fig. 25). Bei langer Belichtung erhält man ein geschlossenes Band von C bis H, bei welchem man ein Maximum bei D und ein Minimum bei F deutlich erkennt. Die Platten arbeiten klar.

9. *p*-Toluchinaldin-*p*-Chlorchinolincyaninaethyljodid ist ein sehr klar arbeitender, kräftiger Sensibilisator, lässt aber, gleich dem vorher beschriebenen, das Minimum (bei diesem Farbstoffe etwas vor F gelegen), selbst bei längerer Belichtung, deutlich kenntlich hervortreten.

10. Chinaldin-*p*-Methoxychinolincyaninaethyljodid schliesst sich mehr dem unter 4 beschriebenen Farbstoffe an; es lässt bei kurzen Belichtungszeiten das Minimum bei F deutlich hervortreten und man bemerkt im weniger brechbaren Theile des Spectrums ein Sensibilisierungsband, von $C\,{}^1\!/_4\,D$ bis $b\,{}^2\!/_3\,F$ reichend, mit zwei Maximas (bei D und $D\,{}^3\!/_4\,E$) und einem schwachen Minimum (bei $D\,{}^1\!/_3\,E$); bei längerer Belichtung erhält man aber ein geschlossenes Band von B bis über h, mit dem Maximum bei D und dem Minimum hinter F.

11. *p*-Toluchinaldin-*p*-Methoxychinolincyaninaethyljodid unterscheidet sich von dem vorher besprochenen Farbstoffe nur sehr wenig bezüglich seiner sensibilisierenden Wirkung. Die beiden Maxima im Sensibilisierungsbande (bei D und E) mit dem zwischen denselben (bei $D\,{}^1\!/_2\,E$) liegenden Minimum vereinigen sich bei langer Belichtung zu einem Bande, dessen Maximum bei $D\,{}^1\!/_4\,E$ zu liegen scheint und das von B bis H reicht, wobei das Minimum zwischen der Sensibilisierungs- und der Bromsilberwirkung (bei F) erkennbar bleibt.

12. *p*-Toluchinaldin-*p*-Bromchinolincyaninaethyljodid (s. Fig. 25, viertes Spectrum) zeigt zwar ein ähnliches spectrales Verhalten als Sensibilisator wie der beschriebene Chlorchinolincyaninfarbstoff, aber mit dem Unterschiede, dass die Platten bei gleicher Klarheit breitere Minimas als bei dem Chlorderivate aufweisen, von welchen insbesonders dasjenige zwischen b und F stark hervortritt, aber kräftigere Maximas im weniger brechbaren Theile des Spectrums ergeben. Die Firma «Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst am Main» bringt unter dem Namen «Orthochrom *T*» einen Farbstoff in den Handel, welcher der Gruppe der eben genannten Farbstoffe angehört.

Die Wirkung des «Orthochrom *T*» ist derjenigen des Aethylroth ähnlich; sie reicht aber weiter ins Roth, als dies bei Aethylroth der Fall ist, welch letzterer Farbstoff ebenfalls zum Zwecke der Sensibilisierung von Trockenplatten seitens mehrerer Firmen, u. a. von Perutz in München, in den Handel gebracht wird. Da das «Orthochrom *T*» der Firma «Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.» überdies billiger als das Aethylroth ist[1]), dürfte es diesem letzteren Farbstoffe eine starke Conkurrenz bereiten.

Betreffs der Ausnützung der Sensibilisierungsbäder bei den hier besprochenen Cyaninfarbstoffen ist zu bemerken, dass man das Sensibilisierungsbad einigemale benutzen kann, jedoch darf dies nicht so lange geschehen, dass die Flüssigkeit bereits nur mehr schwach gefärbt erscheint; andererseits sollen gebrauchte Bäder nicht zu lange stehen bleiben, da sich beim längeren Stehen solcher Bäder ein schwacher röthlicher Niederschlag absetzt und dieselben an Wirksamkeit verlieren. Am besten ist es, die Bäder, soweit thunlich, auszunützen, das heisst nur so viel anzusetzen, als man zur Sensibilisierung der gewünschten Anzahl von Platten braucht und die Bäder nach dem Gebrauche wegzugiessen.

Schliesslich soll an dieser Stelle noch bemerkt werden, dass den untersuchten Cyaninfarbstoffen eine Eigenschaft, welche auch so viele andere Sensibilisatoren, zum Beispiel Wollschwarz, Dianilschwarz u. a. besitzen, in hohem Masse zukommt[2]). Sensibilisiert man nämlich eine Trockenplatte mit den in Rede stehenden Cyaninfarbstoffen, so wird, wenn man die Platte nach der Exposition in den Entwickler legt (ich verwendete Pyrogallol-Soda-Entwickler), die Empfindlichkeit für Roth und Gelb so stark gedrückt (auf circa $^1/_{70}$ der normalen), dass man, ohne Schleierbildung befürchten zu müssen, die Entwickelung durch zeitweiliges Betrachten der Platte bei rothem Lichte in der Dunkelkammer controllieren kann.

---

[1]) Das «Orthochrom» kostet 10 Mark, das Aethylroth 30 Mark pro 1 *g* Farbstoff.

[2]) S. meine Abhandlung: «Die Empfindlichkeit orthochromatischer Gelatine-Trockenplatten gegen rothes und gelbes Licht während der Entwickelung», «Photographische Correspondenz», 1902, pag. 214.

Absorption und Sensibilisierungsvermögen einiger gelber Farbstoffe im äussersten Violett und im Ultraviolett.

Von

E. Valenta.

(«Photographische Correspondenz», 1903, pag. 483.)

Im Anschlusse an meine auf pag. 155 dieser Abhandlungen publicierte Arbeit über die «Wirkung gelber Farbstoffe als Sensibilisatoren für Bromsilbergelatine» untersuchte ich die dort angeführten Farbstoffe und eine Anzahl anderer gelber Farbstoffe auf deren Verhalten gegen die äussersten violetten und gegen die ultravioletten Lichtstrahlen. Zur Durchführung dieser Untersuchungen bediente ich mich eines Rowland'schen Concavgitters, dessen Montierung etc. von J. M. Eder und mir auf pag. 163, I. Theil, dieser Abhandlungen genau beschrieben wurde. Als Lichtquelle diente bei diesen Versuchen entweder Sonnenlicht, welches mittelst eines mit Silberspiegel versehenen Heliostaten direct auf den Spalt des Apparates geworfen wurde, oder das Licht eines Flaschenfunkens zwischen Elektroden aus Eder'scher Legierung (Zn, Cd, Pb), welches mittelst eines Quarzcondensators auf den Spalt concentriert wurde. Als Stromquelle wurde in diesem Falle zum Betriebe des Inductoriums Gleichstrom von 220 Volt Spannung verwendet. Als Inductorium diente eine «Wood'sche Rolle»[1]) in Verbindung mit einigen grossen Leydenerflaschen und einem Wehnelt-Unterbrecher. Diese Anordnung lieferte bei einem Stromverbrauche von 6 bis 8 Ampère einen sehr lichtstarken knatternden Funken, der neben dem Funkenspectrum der als Elektroden benützten Eder'schen Blei-Zink-Cadmiumlegierung noch das Luftspectrum kräftig hervortreten liess.

Sehr gut geeignet zu Untersuchungen der Lichtabsorption im ultravioletten Theile des Spectrums ist auch der Flammenbogen eines Gleichstromes von 110 Volt Spannung zwischen Eisenelektroden von 20, beziehungsweise 15 *mm* Durchmesser; eine solche Lampe gibt ein ausserordentlich linienreiches Spectrum, welches reich an violetten und ultravioletten Strahlen ist.

Man kann unter Benützung einer oder der anderen der genannten künstlichen Lichtquellen im Spectrum I. Ordnung die Absorptionsverhältnisse bis fast $\lambda = 210$ $\mu\mu$ verfolgen, während bei Verwendung des Sonnenlichtes als Lichtquelle das ultraviolette Spectrum nur bis circa $\lambda = 300$ $\mu\mu$ beobachtet werden konnte.

Zur Bestimmung des Absorptionsvermögens der Farbstoffe wurden wässerige Lösungen derselben in verschiedener Concentration (1:1000 bis 1:60000) in einer planparallelen Quarzwanne in 10 *mm* dicker

---

[1]) Vergl. pag. 170, I. Theil, dieser Abhandlungen.

Schicht vor den Spalt des Apparates gebracht und bei gleich langer Belichtungszeit mit Hilfe der verschiebbaren Cassette übereinanderphotographiert.

Zur Untersuchung der sensibilisierenden Wirkung der Farbstoffe wurden die Platten während der Dauer von 2 Minuten in Lösungen der betreffenden Farbstoffe, deren Concentration 1:2000 bis 1:10000 betrug, bei Ausschluss jeden Lichtes gebadet und trocknen gelassen.

Die Resultate dieser Untersuchungen der bezüglich ihrer sensibilisierenden Wirkung auf Bromsilbergelatineplatten im sichtbaren Theile des Spectrums bereits besprochenen Farbstoffe: Titangelb, Thiazolgelb und Nitrophenin, ferner von Acridingelb, Baumwollgelb, Kanariengelb und Nitrosodimethylanilin, sind aus der beigegebenen Tafel IV ersichtlich, auf welcher sowohl das Absorptions- als auch das Sensibilisierungsspectrum der genannten Farbstoffe, wie es bei Verwendung von Sonnenlicht als Lichtquelle erhalten wurde, abgebildet ist.

Wenn wir die Tafel IV näher betrachten, finden wir, dass das Titangelb, ebenso wie das Thiazolgelb und Nitrophenin, in etwas erheblicherer Concentration ein geschlossenes Absorptionsband gibt, welches bei Titangelb sich über das Blau und Violett sowie über einen Theil des Ultraviolett erstreckt, während es bei den beiden anderen Farbstoffen bedeutend kürzer ist und gegen den brechbareren Theil des Spectrums früher abschneidet. Thiazolgelb absorbiert in einer Concentration von 1:3000 von $\lambda = 444$ bis ins Ultraviolett alles Licht. Bei stärkerer Verdünnung (1:10000) lässt es ein Absorptionsband erkennen, welches sein Maximum bei $\lambda = 387$ $\mu\mu$ erreicht, während von da ab bis $\lambda = 368$ die Durchlässigkeit wächst und erst bei $\lambda = 330$ wieder völlige Absorption eintritt. Insbesondere Nitrophenin schneidet bald ab, indem bei relativ geringer Concentration der Farbstofflösung bereits von $\lambda = 476$ ab vollkommene Absorption erfolgt.

Die sensibilisierende Wirkung dieser drei Farbstoffe im Violett und Ultraviolett ist als eine relativ geringe zu bezeichnen. Titangelb lässt ausser dem Bromsilbermaximum ein zweites undeutliches Maximum erkennen, wogegen bei Thiazolgelb nur eine Verlängerung der Bromsilberwirkung mit fast gleicher Kraft ins Ultraviolett zu bemerken ist.

Eine ähnliche geringe Wirkung kann bei Verwendung von Nitrophenin als Sensibilisator constatiert werden, wie aus der Figur ersichtlich ist.

Sehr interessant und charakteristisch ist die Filterwirkung der drei Farbstoffe: Acridingelb, Baumwollgelb und Kanariengelb im violetten und ultravioletten Theile des Spectrums. Diese Farbstoffe besitzen scharfe, deutlich hervortretende Absorptionsbande im blauvioletten und ultravioletten Spectralbezirke.

Acridingelb gibt ein kräftiges Absorptionsband mit dem Maximum bei $\lambda = 430\,\mu\mu$, an welches sich ein lichtdurchlassendes Band mit dem Maximum $\lambda =$ circa 350 $\mu\mu$ anschliesst, auf das totale Absorption folgt.

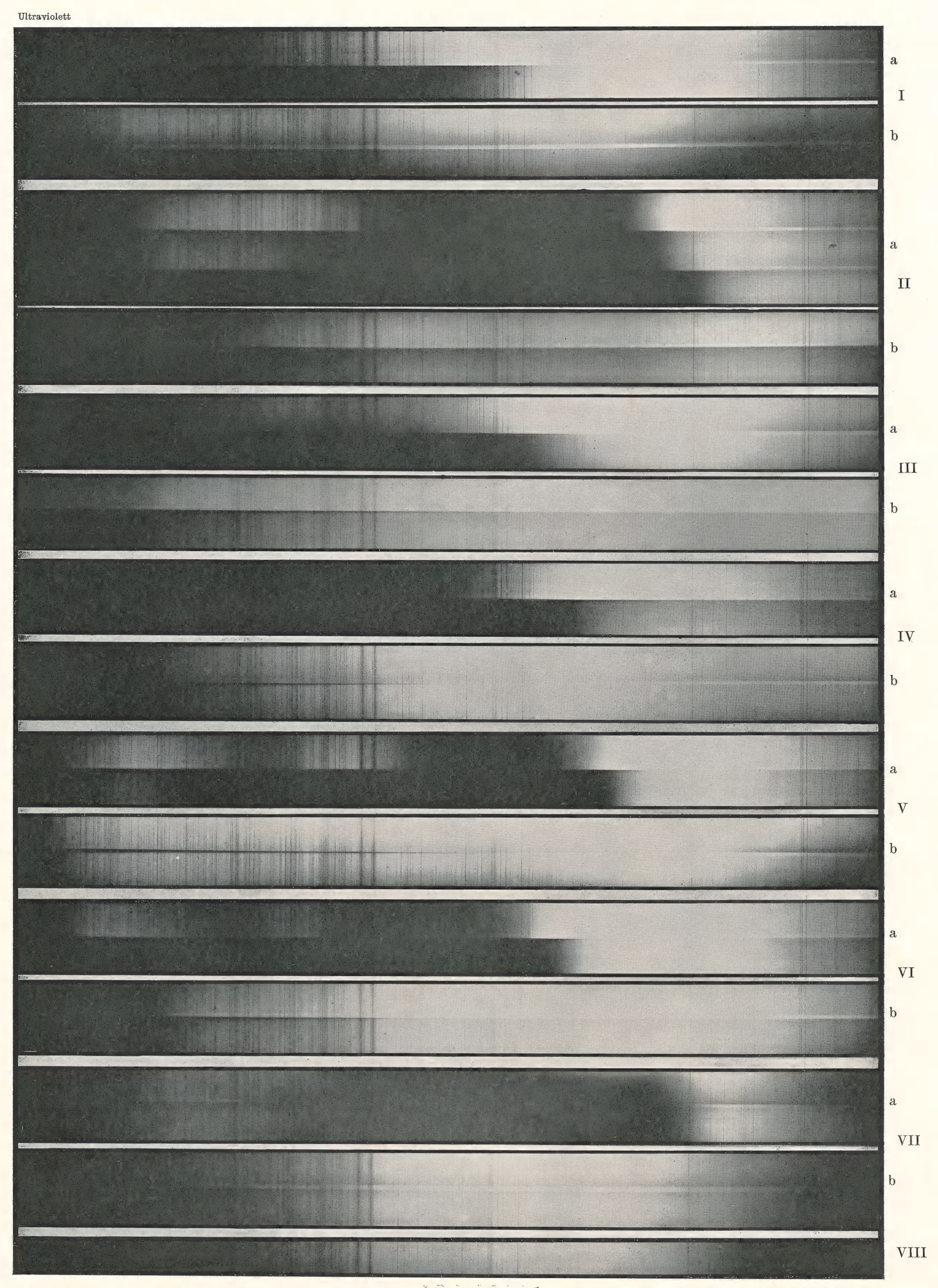
Kanariengelb besitzt ein Absorptionsband, dessen Maximum bei $\lambda = 430\,\mu\mu$ liegt, und ein zweites, erst bei grösserer Verdünnung zum Vorschein kommendes, derartiges Band mit dem Maximum bei $\lambda = 366$. Die Maxima der Durchlässigkeit liegen bei $\lambda =$ circa 386 $\mu\mu$ und $\lambda = 328$ $\mu\mu$.

Bei Baumwollgelb sind gleichfalls zwei ausgesprochene Absorptionsmaxima vorhanden. Dieselben erscheinen aber gegenüber jenen von Kanariengelb etwas gegen das brechbarere Ende des Spectrums verschoben; sie liegen bei $\lambda =$ circa 407 $\mu\mu$ und bei $\lambda = 343$ bis 350, die Maxima der Durchlässigkeit dagegen liegen bei $\lambda = 370$ und $\lambda = 320\,\mu\mu$. Die letztgenannten Farbstoffe wirken im violetten und ultravioletten Theile des Spectrums sensibilisierend auf Trockenplatten ein.

Bei Kanariengelb erhält man von dem Bande im grünen und blauen Theile, durch ein Minimum getrennt, ein breites Band bis $\lambda =$ circa 300 $\mu\mu$.

Während Baumwollgelb das Minimum weiter gegen den weniger brechbaren Theil des Spectrums angedeutet erkennen lässt, reicht die Sensibilisierungswirkung nur bis $\lambda = 340\,\mu\mu$ und verläuft das

Spektrumphotographien, aufgenommen mittelst des kleinen Gitterspektrographen bei Sonnenlicht.



I. Titangelb. — II. Akridingelb. — III. Thiazolgelb. — IV. Nitrophenin. — V. Kanariengelb. — VI. Baumwollgelb. — VII. Nitrosodimethylanilin. — VIII. Ungefärbte Bromsilbergelatine.

a = Absorptionsspektren der wässerigen Farbstofflösung bei verschiedenen Belichtungszeiten; b = Sensibilisierungsspektren auf den mit Farbstoff gefärbten Bromsilbergelatineplatten.



Band (wahrscheinlich infolge der Schirmwirkung) von der Fraunhofer'schen Linie K ($\lambda = 393$) bis $\lambda = 340$ ziemlich gleichmässig.

In der Tafel IV findet sich am Schlusse das Absorptions- und Sensibilisierungsspectrum des Nitrosodimethylanilins abgebildet, welcher Körper von R. Wood sehr genau bezüglich des Verhaltens seiner Lösungen im ultravioletten Lichte untersucht wurde.

Lösungen von Nitrosodimethylanilin besitzen bei einer gewissen Concentration die Eigenschaft, die blauen und violetten Strahlen des Spectrums zu absorbieren, dagegen das ultraviolette Licht nur wenig geschwächt durchzulassen, welche Eigenschaft übrigens auch anderen gelben Farbstoffen zukommt. R. Wood empfiehlt den Farbstoff deshalb als Strahlenfilter.

Das Nitrosodimethylanilin des Handels ist ein grünlich-schwarzes Krystallpulver, welches sich in Wasser und Alkohol leicht mit intensiv gelber Farbe löst. Die Lösung des Salzes in Wasser wurde im Anschlusse an obige Untersuchungen auf das Absorptionsvermögen untersucht, indem es in verschiedenen Concentrationen 1 : 7500 bis 1 : 40000 in einer 1 *cm* starken Schichte unter Verwendung einer Quarzwanne im Gitterspectrographen als Lichtfilter diente. Die Durchlässigkeit der mit Wasser gefüllten Wanne und jene derselben Wanne mit der Lösung des Nitrosodimethylanilins (1 : 7500) gefüllt, zeigte nur geringe Unterschiede bezüglich Durchlässigkeit für die Strahlen von $\lambda =$ circa 386 $\mu\mu$ bis ins äusserste Ultraviolett, absorbierte aber kräftig von $\lambda = 496$ bis $\lambda = 386$ $\mu\mu$.

Dem Nitrosodimethylanilin, bezüglich Absorption in Ultraviolett, sehr ähnlich wirkt nach Versuchen des Verfassers das Triamidoazobenzol $C_6H_4(NH_2)-N=N-C_6H_3(NH_2)_2$. Das zur Untersuchung benützte Präparat war von der Badischen Anilin- und Sodafabrik bezogen und stellte ein braunes, in Wasser leicht mit bräunlichgelber Farbe lösliches Pulver dar.

Eine Lösung dieses Körpers in Wasser (1 : 10000) absorbiert in 10 *mm* dicker Schicht bis zur Fraunhofer'schen Linie H ($\lambda = 397$ $\mu\mu$) grünes, blaugrünes, blaues und violettes Licht, und lässt von da ab bis $\lambda = 320$ $\mu\mu$, und bei längerer Belichtung darüber hinaus das ultraviolette Licht durch.

Badet man Trockenplatten mit der Lösung 1 : 10000 bis 1 : 25000, so erhält man ein kräftiges Sensibilisierungsband, von $D\,{}^1/_5\,E$ bis $b\,{}^1/_2\,F$ reichend, und bei etwas längerer Exposition ein geschlossenes Band von D bis über h, in welchem weder das Bromsilber-Maximum noch jenes des Triamidoazobenzols (bei $D\,{}^2/_3\,E$) mehr zu erkennen ist.

Ein weiterer Farbstoff, welcher im Blau und Violett absorbiert, während er Ultraviolett durchlässt, und zwar nur einen sehr kleinen Bezirk, ist das Säuregelb (von Holliday). Dieser Farbstoff lässt in einer Lösung 1 : 10000, in 10 *mm* dicker Schicht, Grün und Blau bis $\lambda = 466$ $\mu\mu$ durch und absorbiert von da an bis auf einen Streifen im Ultraviolett. Das Maximum der Durchlässigkeit im Ultraviolett liegt bei diesem Farbstoffe für den genannten ultravioletten Bezirk bei $\lambda =$ circa 330 $\mu\mu$.

Die meisten der vorher besprochenen Farbstoffe sind durch ihr spectrales Verhalten im sichtbaren Theile des Spectrums wenig verschieden, unterscheiden sich aber durch die Absorption im Ultraviolett; dies gilt, wie ich mich bereits durch einige Vorversuche überzeugt habe, auch für manche andere Farbstoffe, welche im sichtbaren Theile sehr ähnliche Absorptionsverhältnisse aufweisen. Ich gedenke deshalb diese Untersuchungen fortzusetzen und auf eine Anzahl chemisch stark verschiedener, bezüglich ihrer Absorptionsverhältnisse im sichtbaren Theile bes Spectrums aber sehr ähnliche Farbstoffe auszudehnen.

Verhalten einiger Farbensensibilisatoren gegen das Sonnenspectrum im Gitterspectrographen.

Von

E. Valenta.

Die in den vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Farbensensibilisatoren sind in ihrer Wirkung genügend sowohl im Texte, als auch durch Curven und Abbildungen klargelegt worden. Das Verhalten verschiedener photographischer Schichten gegen das prismatische Spectrum wurde bereits durch die Tafeln I bis III ersichtlich gemacht (s. pag. 80 und 98).

In der Tafel V bringe ich die heliographische Reproduction der Spectralwirkung einiger charakteristischer Farbensensibilisatoren. Die dort abgebildeten Spectrumphotographien wurden unter Benützung des von einem Heliostaten mit Spiegel reflectierten Sonnenlichtes und eines Gitterspectrographen mit Rowland'schem Concavgitter von kurzer Brennweite, wie derselbe auf pag. 161, I. Theil, dieses Buches beschrieben ist, hergestellt und zwar wurde das Spectrum erster Ordnung gewählt, da bei grösserer Dispersion die Übersichtlichkeit leiden würde. Als Lichtfilter zum Abfiltrieren der ultravioletten Strahlen diente grünliches oder blassgelbes Glas. Die Spectren der Rothsensibilisatoren wurden unter Benützung von Gelbfiltern, beziehungsweise Rothfiltern (Kupferrubinglas) aufgenommen.

Die oberste der drei Gruppen dieser Tafel enthält die Spectren von mit Orthochrom *T*, Aethylviolett+Erythrosin und Titanscharlach *S* sensibilisierten Trockenplatten.

Der erste der genannten Farbstoffe gehört einer Gruppe von Chinaldin-Chinolinfarbstoffen (s. pag. 158) an, welche sämmtlich denselben Charakter aufweisen und durch die Farbstoffe Aethylroth (von Miethe), Orthochrom *T* und Pinachrom[1]) (von König in Höchst a. M.) repräsentiert werden. Sie zeigen drei Maxima und zwar bei *D*, *E* und hinter *F* gelegen. Die drei Bänder vereinigen sich schon bei relativ kurzer Belichtung zu einem geschlossenen Band, welches bei Orthochrom *T* von *C* bis über *h* reicht Diese Farbstoffe lassen sich mit Vortheil zur Herstellung sogenannter «panchromatischer» Badeplatten verwenden.

Unter den genannten drei Farbstoffen gibt das Pinachrom die am weitesten nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums reichende Sensibilisierung und die für Roth empfindlichsten Platten[2]).

---

[1]) S. «Photographische Correspondenz», 1903, pag. 173, 241, 311, 366, 385, 479 und 1904.

[2]) Zur Sensibilisierung von Trockenplatten werden dieselben während 2 Minuten in folgender Lösung bei Ausschluss jeden Lichtes gebadet: 200 cm^3 Wasser
3 bis 4 „ Pinachrom (Lösung 1:1000 in Wasser oder wässerigem Alkohol)
1 „ 2 „ Ammoniak
dann 3 Minuten im fliessenden Wasser gewaschen und trocknen gelassen.

Dieselben arbeiten völlig schleierfrei, wenn für die Sensibilisierung mit diesen Farbstoffen geeignete Trockenplatten, zum Beispiel Schattera- oder Lumièreplatten, verwendet werden.

Die zweite Abbildung der Tafel zeigt, dass man durch Combination von Aethylviolett (vergl. pag. 131), einem Farbstoffe, welcher sich als Rothsensibilisator für Dreifarbendruckaufnahmen zur Herstellung der Blaudruckplatte bestens in der Praxis bewährt hat, mit Erythrosin panchromatische Bromsilbergelatinetrockenplatten erzielen kann, welche aber bei kurzen Belichtungen das Minimum bei *b* nicht zu überbrücken vermögen wie dies bei Orthochrom der Fall ist.

Die nächste Abbildung zeigt die Wirkung des «Titanscharlach *S*» (vergl. pag. 142), eines Farbstoffes, welcher sich zur Sensibilisierung von kornlosen Emulsionen für den «Lippmannprocess» besonders bewährt hat.

Aus den folgenden fünf Abbildungen (II. Gruppe) ist die Wirkung einiger grüner und schwarzer Farbstoffe, welche von mir als kräftige Rothsensibilisatoren erprobt und empfohlen wurden (s. o.), zu ersehen. Von diesen Farbstoffen hat das Wollschwarz 4 *B* der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin zur Herstellung des Negatives für die Blaudruckplatte im Dreifarbendrucke Verwendung gefunden (vergl. pag. 138).

Die Wirkung dieses letzteren Farbstoffes, sowie jene des Columbiagrüns (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, s. pag. 153) erstreckt sich sehr weit ins Roth und man kann, wie aus den letzten zwei Abbildungen der Tafel (III. Gruppe) hervorgeht, unter Verwendung eines dunkelrothen Filters von Kupferrubinglas die infrarothen Sonnenlinien z, x_1, x_2 . . . leicht photographieren. Diese beiden Farbstoffe werden daher auch, wenn es sich um Spectralaufnahmen im infrarothen Theile des Spectrums handelt, gute Dienste leisten.

Wenn wir die in diesem Abschnitte des Buches untersuchten und bezüglich ihrer sensibilisierenden Wirkung beschriebenen Farbstoffe betrachten, so sehen wir, dass es leicht möglich ist, für jeden Spectralbezirk einen Sensibilisator zu finden, der den damit sensibilisierten Platten eine hohe Empfindlichkeit ertheilt. Tafel IV zeigt uns die Verwendbarkeit gewisser gelber Farbstoffe (s. pag. 164) für die Sensibilisierung von Bromsilberschichten im Blaugrün, Violett und Ultraviolett. Die heliographische Tafel V demonstriert die Verwendbarkeit verschiedener Sensibilisatoren für Grün, Gelb und Roth, sowie für das daranschliessende Infraroth. Von diesen Farbstoffen haben, wie bereits bemerkt wurde, so manche Verwendung in der photographischen Praxis gefunden, während wieder andere dem Spectralanalytiker zur Sensibilisierung seiner Trockenplatten für gewisse Teile des Spectrums von Wert sein dürften.

